

Strukturwandel von Chalkogen-Polykationen unter Druck

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Oeltje Diedrich Maximilian Friedrich Erich Felix Renken
aus
Rotenburg (Wümme)

Bonn, 2019

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Beck

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Mader

Eingereicht am 07.03.2019

Promotionskolloquium am 28.06.2019

Erscheinungsjahr: 2019

Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr. Beck für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das interessante Thema, viele gute Vorschläge zu untersuchenswerten Verbindungen, interessante Diskussionen und die zur Verfügung gestellten Mittel, welche mir ermöglichten, diese Arbeit anzufertigen.

Prof. Dr. Mader danke ich für die Übernahme des Koreferats. Ebenso danke ich der gesamten Prüfungskommission.

Großer Dank geht zudem an Dr. J. Daniels, da er mich zum "Einkristalldiffraktometerpiloten" ausbildete, was mir ermöglichte, jederzeit Messungen vorzunehmen, wenn das Gerät nicht besetzt war. Zudem entwickelte er für mich eine Messstrategie, welche ich mit meinen Strategien an Effizienz nicht schlagen konnte, was uns einiges an Messzeit ersparte und half auch sonst immer gern bei allen Fragen der Kristallografie.

Dr. C. Landvogt verdient meinen Dank, da er ebenfalls eine große Hilfe bei der Strukturbestimmung von Problemstrukturen war und für seine theoretischen Berechnungen zur Hochdruckmodifikation von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$.

Dr. R. Weisbarth danke ich dafür, dass er mir beibrachte, EDX-Messungen selbst vorzunehmen, was zwar für meine Arbeit nicht essentiell, aber dennoch sehr interessant war.

Desweiteren danke ich Dr. H. Ott (Bruker), Dr. F. Fabbiani (Universität Göttingen) und R. Angel (Universität Pavia) für Hinweise, die mir erlaubten, die Messstrategie und Auswertung mit meiner Diamantstempelpresse zu entwickeln.

Dr. S. Medvedev (Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe in Dresden) danke ich für die von ihm durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen unter Druck.

Meinen Bachelorstudenten K. Ranke und R. Wagner danke ich für die geleistete Arbeit in der Zeit ihrer Bachelorarbeiten, während wir gemeinsam an meinen Fragestellungen forschten.

Den Werkstätten der Uni danke ich für all die vielen nötigen Kleinigkeiten, welche bei den vielen Gerätschaften bei der Arbeit mit einer Diamantstempelpresse anfallen.

Zu guter Letzt danke ich dem gesamten Arbeitskreis Beck für das gute und entspannte Arbeitsklima.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt,

dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die in der Dissertation angegebenen benutzt habe; insbesondere, dass wörtlich oder sinngemäß Veröffentlichungen entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht wurden,

dass ich mich bis zu diesem Tage noch keiner Doktorprüfung unterzogen habe und zudem die von mir vorgelegte Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder einem ihrer Mitglieder vorgelegen hat,

dass ein Dienststraß- oder Ehrengerichtsverfahren weder gegen mich geschwebt hat noch gegenwärtig schwebt.

Bonn,

(Datum)

(Oeltje M. Renken)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Methodik.....	7
2.1. Vorbereitung für die Arbeit mit einer DAC.....	8
2.1.1. Vorbereitung der Gaskets.....	8
2.1.2. Parallelität der Culets.....	10
2.1.3. Druckübertragungsmedium.....	10
2.2. Probenvorbereitung.....	11
2.2.1. Befüllung der DAC.....	11
2.2.2. Druckmessung mit der Rubinfluoreszenzmethode.....	12
2.3. Kristallographische Messungen.....	13
2.3.1. Entwicklung der Messstrategie.....	13
2.3.2. Datensammlung am Diffraktometer mit DAC.....	14
2.4. Auswertung.....	15
2.4.1. Integration und Skalierung.....	15
2.4.2. Strukturbestimmung.....	17
2.5. Synthesen.....	19
3. Ergebnisse.....	20
3.1. $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$	20
3.1.1. $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei Normaldruck.....	20
3.1.2. $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ zwischen 20 und 40 kbar.....	22
3.1.3. Die Hochdruckmodifikation von $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ über 40 kbar.....	23
3.2. $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$	28
3.2.1. $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ bei Normaldruck.....	28
3.2.2. Die Hochdruckmodifikation von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$	30
3.3. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$	34
3.3.1. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei Normaldruck.....	34
3.3.2. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 6 kbar.....	35
3.3.3. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 36 kbar.....	36
3.3.4. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 49 kbar.....	36
3.3.5. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei etwa 63 kbar.....	39
3.4. $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$	41
3.4.1. $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei 31,1 kbar.....	41
3.4.2. $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei 44,4 kbar.....	42
3.4.3. $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei 60,7 kbar.....	43
3.5. $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$	45
3.5.1. $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ bei Normaldruck.....	45
3.5.2. $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ bei 8,4 kbar, 44,5 kbar und 68 kbar.....	46
3.6. $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$	48
3.6.1. $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei Normaldruck.....	48
3.6.2. $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei 14,7 kbar.....	50
3.6.3. $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei 35,2 und 42,5 kbar.....	50
3.7. $\text{Te}_8\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$	51
3.8. $\text{Te}_6(\text{NbOCl}_4)_2$	52
3.9. $\text{Te}_8(\text{NbOCl}_4)_2$	52
3.10. Kompressionsmoduln.....	53
4. Zusammenfassung.....	57
5. Literaturverzeichnis.....	60
6. Verwendete Programme.....	62
7. Anhang.....	63

1. Einleitung

Druck und Temperatur sind in der Natur die maßgeblichen Zustandsgrößen, die bestimmen, in welchem Zustand Materie vorliegt. Durch Veränderung einer oder beider dieser Zustandsgrößen reagieren Stoffe mit anderen Stoffen verschieden oder ändern ihre Aggregatzustände. Für den Parameter Temperatur gilt, dass mit steigender Temperatur feste Stoffe flüssig und später gasförmig werden, während hoher Druck Stoffe grundsätzlich verdichtet und damit normalerweise verfestigt. Eine der Ausnahmen ist hier das Wasser, welches unter Druckeinwirkung von festem Eis in die flüssige Form übergehen kann. Es gibt jedoch nicht nur Umwandlungen der Aggregatzustände, sondern auch Phasenumwandlungen innerhalb des festen Aggregatzustandes. Um beim Beispiel des Wassers zu bleiben, sind von Eis ganze 17 kristalline und 5 amorphe Modifikationen bekannt^[1]. Alle diese verschiedenen Modifikationen haben deutliche strukturelle Unterschiede, die sich durch die jeweilige Anordnungen der Atome im Festkörper ergeben. Ein anderes weit bekanntes Beispiel für verschiedene Modifikationen bei gleicher Zusammensetzung ist die Allotropie des Kohlenstoffs, welcher – neben weiteren Modifikationen – als Graphit oder Diamant vorliegen kann. Derartige Unterschiede gibt es sowohl bei vielen Elementen als auch bei Verbindungen.

Vom Element Tellur sind fünf kristalline Modifikationen bekannt^[2] sowie eine amorphe. Bei Normaldruck liegt es als trigonales Te-I, auch α -Tellur genannt, vor. Bei 40 kbar wandelt es sich in monoklines Te-II um, bei 66 kbar in ebenfalls monoklines Te-III, welches sich bei weiterer Druckerhöhung kontinuierlich in trigonales Te-IV umwandelt, welches von 270 bis 320 kbar die stabile Modifikation ist. Bei noch höheren Drücken liegt kubisch-raumzentriertes Te-V vor. Alle Tellurstrukturen können ausgehend von einer Helix aus Telluratomen entsprechend einer 3_1 -Schraubenachse verstanden werden. Während diese Helix bei Normaldruck noch – verglichen mit den Bindungslängen in der Helix – deutlich größere Abstände zur benachbarten Helix hat, sind diese Abstände bei höheren Drücken ähnlicher und schließlich identisch, wodurch die Helix der Tellur-Atome zum dreidimensionalen Netzwerk verbunden wird. Dieses gleichmäßige Netzwerk besteht bereits in Te-III, bei höheren Drücken wird zudem noch die Symmetrie in der Elementarzelle erhöht. Während bei Normaldruck die Struktur aus eindimensionalen Strängen besteht und somit anisotrop ist, sorgt eine Druckerhöhung mit der einhergehenden Vernetzung für die Reduzierung und schließlich Aufhebung dieser Anisotropie und steigert die – bei Normaldruck anisotrope – Leitfähigkeit beträchtlich^[3].

Die Strukturbestimmungen wurden mehrfach revidiert und sind auch weiterhin nicht vollständig gesichert. Beispielsweise wurde für Te-II als Raumgruppe zunächst $P2_1$ oder $Imma$ und für Te-III

erst $P2_1$ und schließlich $C2/m$ vorgeschlagen und auch die Druckbereiche der Existenz der Phasen unterscheiden sich in verschiedenen Veröffentlichungen^{[2][3][4]}. Dies zeigt die prinzipiellen Schwierigkeiten von Strukturbestimmungen bei hohen Drücken.

Zusätzlich zu seinen Elementmodifikationen weist Tellur in Verbindungen eine Vielzahl von Strukturen in polyanionischer und polykationischer Form auf. Folgende oligomere Polyanionen sind bisher bekannt: Te_2^{2-} , Te_3^{2-} , Te_4^{2-} , Te_5^{2-} , Te_5^{4-} , Te_5^{6-} , Te_7^{2-} , Te_8^{2-} , Te_7^{4-} , Te_{12}^{2-} , Te_{13}^{2-} ^[5] und Te_{15}^{4-} ^[6]. Zudem gibt es eine Vielzahl verschiedener ein-, zwei- und dreidimensional unendlicher Strukturen^[5].

Während bei den Polyanionen offene Ketten das dominierende Strukturbauteil sind, enthalten die Polykationen immer Ringe mit meist zusätzlichen intra- oder intermolekularen Bindungen oder Kontakten. Das ist plausibel, da ein einfach positiv geladenes Telluratom sich entsprechend seiner Anzahl von fünf Valenzelektronen gemäß dem Zintl-Klemm-Busmann-Prinzip wie ein Element der fünften Hauptgruppe verhält und diese üblicherweise drei Bindungspartner aufweisen. Das erste, bereits Ende des 18. Jahrhunderts entdeckte^[7], aber erst 1968 strukturell aufgeklärte^[8] Tellurpolykation Te_4^{2+} ist zugleich eines, welches als Grundbaustein für diverse weitere Tellurpolykationen wie $(\text{Te}_4^{2+})_n$, Te_8^{4+} , $(\text{Te}_{10}^{2+})_n$ oder $(\text{Te}_7^{2+})_n$ betrachtet werden kann (Abb. 1).

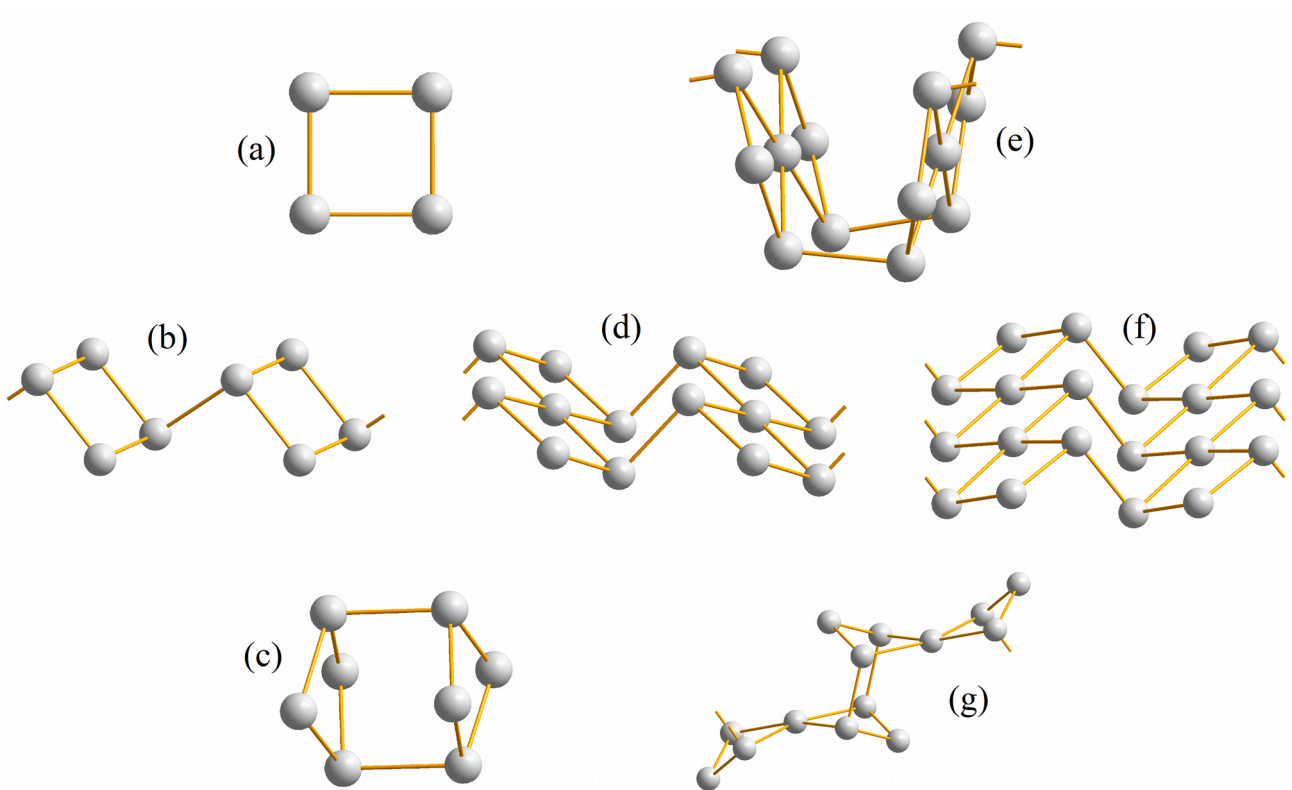


Abbildung 1: Te_4^{2+} (a) und eng verwandte Polykationen $(\text{Te}_4^{2+})_n$ (b), Te_8^{4+} (c), Te_{10}^{2+} (f) sowie die drei Isomere von Te_7^{2+} (d, e, g).

Te_4^{2+} (Abb. 1a) bildet einen quadratischen, planaren Ring. Mit ausschließlich zweibindigen Tellur-Atomen weicht es vom Zintl-Klemm-Busmann-Konzept ab. Es kommt zur Delokalisation von Elektronen und Bindungen und Mehrfachbindungsanteilen im Te_4 -Ring. Te_4^{2+} kann nicht nur als isoliertes Polykation vorliegen, sondern auch endlose Stränge bilden, in welchen Bindungen zwischen den Vierringen existieren, die so als $(\text{Te}_4^{2+})_n$ vorliegen^[9] (Abb. 1b). Zwei Te_4^{2+} -Ringe, welche sich mit jeweils zwei gegenüberliegenden Telluratomen aneinander binden, bilden einen verzerrten Würfel von Te_8^{4+} ^[10] (Abb. 1c). Zwei der drei bekannten $(\text{Te}_7^{2+})_n$ -Polykationen bestehen aus einer ebenen Anordnung zweier solcher Ringe, die sich ein Telluratom teilen, welche entweder *trans*-verknüpft zur nächsten Te_7^{2+} -Einheit wie in $\text{Te}_7(\text{Be}_2\text{Cl}_6)$ ^[9] (Abb. 1d) oder *cis*-verknüpft wie in $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ ^[11] (Abb. 1e) vorliegen. Das dritte bekannte $(\text{Te}_7^{2+})_n$ -Polykation in der Verbindung $\text{Te}_7(\text{AsF}_6)_2$ ^[12] besteht ebenfalls aus zwei spitzenverknüpften Vierringen, allerdings ist hier die Verknüpfung zum nächsten Fragment wie bei Te_8^{4+} , mit der Folge dass hier die Te_7^{2+} -Fragmente nicht planar sind. Die alternative Beschreibung wäre ein Strang aus spitzenverknüpften Te_8^{4+} -Fragmenten (Abb. 1g). $(\text{Te}_{10}^{2+})_n$ ist aus dreien solcher Ringe aufgebaut, wobei der mittige Ring die äußeren gegenüberliegenden Ringe verknüpft und liegt in $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})(\text{Bi}_4\text{Cl}_{16})$ *trans*-verknüpft zum nächsten (Te_{10}) -Fragment vor (Abb. 1f). Da bei $(\text{Te}_{10}^{2+})_n$ signifikant verschiedene Bindungslängen vorliegen, sodass die Bindungen im mittleren Ring gleichmäßiger sind als die zu den äußeren Ringen hin, kann $(\text{Te}_{10}^{2+})_n$ auch als ein $(\text{Te}_4^{2+})_n$ betrachtet werden, welches durch zwei Ketten von Tellur-Atomen flankiert wird^[9] (vgl. Abb. 1b und 1f).

Von Te_8^{2+} sind drei polymere und drei monomere Typen bekannt. Die polymeren Formen sind durch Ketten verbundene Fünfringe^[13] $(-\text{Te}_5-\text{Te}-\text{Te}-\text{Te}-)_n$ (Abb. 2a) und zwei verschiedene Konformationsisomere mit Ketten verbundener Sechsringe^{[14][15]} $(-\text{Te}_6-\text{Te}-\text{Te}-)_n$ (Abb. 2b und c).

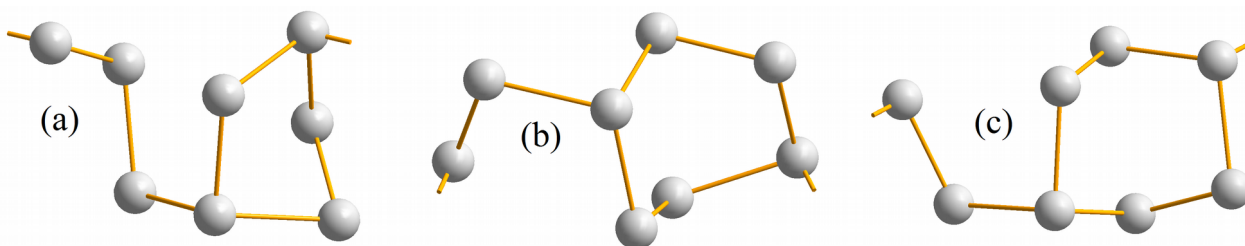


Abbildung 2: die drei aktuell bekannten Polymere von Te_8^{2+} .

Bekannte diskrete Te_8^{2+} -Polykationen sind zwei verschiedene Konformationsisomere eines Achtrings mit transannularem Te-Te-Kontakt von 3 Å, welcher als Bindung betrachtet (üblich für eine Te-Te-Einfachbindung sind 2,8 Å) zu zwei anellierten Fünfringen führt^{[16][17]} (Abb. 3a und 3b)

und ein [2.2.2]-Bizyklus (Barellan-Struktur), also zwei dreibindige Telluratome, welche über drei Brücken aus jeweils zwei Telluratomen verbunden werden^{[18][19]} (Abb. 3c).

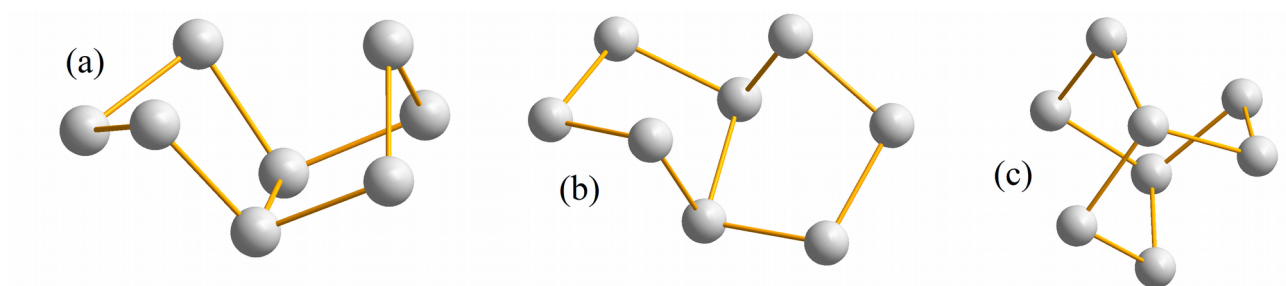


Abbildung 3: die drei aktuell bekannten Monomere von Te_8^{2+} .

Te_6^{4+} liegt in Form eines trigonalen Prismas vor^[20] (Abb. 4a), während Te_6^{2+} entweder als Sechsring in Wannenkonformation mit 3,3 Å langen transannularen Bindungen^{[21][22]} (Abb. 4b) oder als Fünfringe, welche über einzelne Telluratome zu endlosen Strängen verknüpft werden^[23] (Abb. 4c), vorliegt.

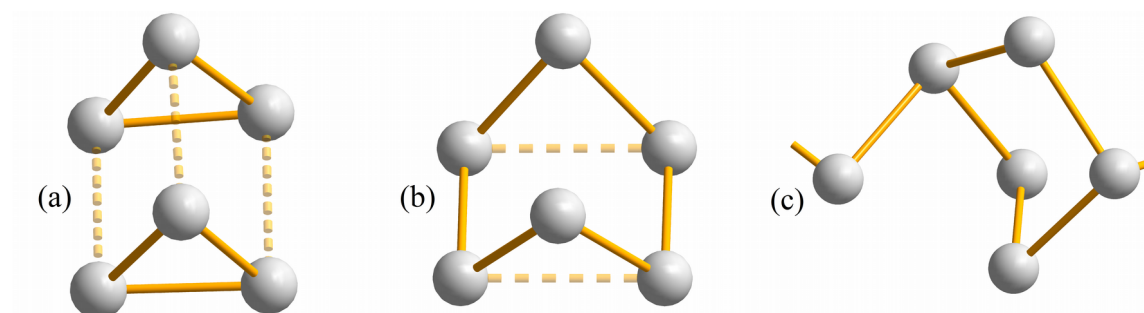


Abbildung 4: prismatisches Te_6^{4+} , monomeres Te_6^{2+} und polymeres Te_6^{2+} .

Neben dieser Vielzahl von homoatomaren Tellurpolykationen sind auch eine ganze Reihe von heteroatomaren Polykationen bekannt, welche Tellur enthalten, wie beispielsweise $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ als Sechsring in Sesselkonformation aus Telluratomen mit zwei gegenüberliegend angebundenen Iodatomen^[24] oder in Form einer endlosen Kette mit identischer Konnektivität^[25] oder $\text{Te}_4\text{Se}_3^{2+}$ als über eine Brücke aus drei Atomen zu einer Kette verbundenen Vierringen mit immer alternierender Besetzung von Tellur- und Selenatomen^[26].

Unter diesen Strukturen mit Polykationen, gibt es wiederum einige Verbindungen, bei denen sich die Polykationen im Festkörper so anordnen, dass kleine Änderungen in der Position einzelner Atome eventuell zu deutlichen Änderungen der Stoffeigenschaften wie beispielsweise der Leitfähigkeit führen könnten. Diese Verbindungen sind im Allgemeinen elektrische Halbleiter.

Allerdings weisen einige dieser Verbindungen eindimensionale Stapel von Polykationen auf, welche beinahe äquidistant sind. Von äquidistanten Stapeln von Ionen ist bekannt, dass sie metallische Leitfähigkeit haben können. So wurde bereits von einer Verbindung mit Stapeln von Te_4^{2+} -Ionen berichtet, sie sei ein metallischer Leiter und unterhalb von 7,1 K sogar ein Supraleiter^[27]. Die Vermutung liegt nun nahe, dass Druck diese leichten Abweichungen von höherer Symmetrie bei manchen Verbindungen aufheben könnte, sodass diese Stränge bei passendem Abstand zueinander entlang des Stapels metallisch leitend sein könnten.

C. Gieseke hatte im Rahmen seiner Diplomarbeit mit $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bereits einen dieser Kandidaten untersucht und eine Phasenumwandlung gefunden, bei der eine solche Änderung der Leitfähigkeit nahe liegt, da hier ein Strang aus eher unregelmäßig angeordneten, wannenförmigen Te_6^{2+} -Ionen in der Normaldruckform zu einem Strang aus äquidistanten Te_3^+ -Ringen in der Hochdruckform umgewandelt wird^[28].

Aufbauend auf diese Vorarbeiten stellte sich mir die Aufgabe, die Reihe tellurführender Festkörper, bei denen die polykationische Teilstruktur eine Umwandlung in eine höhersymmetrische Anordnung erwarten lässt, in Druckexperimenten zu untersuchen und die Kristallstrukturen der Hochdruckphasen zu bestimmen.

Für die Größe des Drucks wird in meiner Arbeit, obwohl die SI-Einheit Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$) ist, aus Gründen der Anschaulichkeit die Einheit bar ($1 \text{ bar} = 1 \text{ kg/cm}^2$) genutzt, genaugenommen kbar, also 1000 bar. Zur Umrechnung: 1 kbar entspricht 0,1 GPa. Der Druck an der Erdoberfläche ist etwa 1 bar, mit jeweils 10 Metern Wassertiefe steigt er um 1 bar, somit wird in 10 km Meerestiefe 1 kbar erreicht. Im Erdmantel steigt der Druck näherungsweise linear alle 10 km Tiefe um etwa 4 kbar an. Die für diese Arbeit durchgeführten Experimente wurden im Bereich bis 70 kbar durchgeführt, dies entspricht also dem Druck, der 175 km unter der Erdoberfläche oder auf dem Grund eines auf der Erde allerdings nicht existierenden 700 km tiefen Meeres vorliegt. Die Forschung an Hochdruckmodifikationen untersucht also nicht nur Substanzen unter artifiziellen Laborbedingungen, sondern hilft, das Verhalten dieser Stoffe in realen Umgebungen abzuschätzen, die schwer direkt zugänglich sind, wie auf oder in anderen Planeten oder tief unter der Oberfläche der Erde.

Das meistgenutzte Gerät für Hochdruckexperimente, die Diamantstempelpresse (Diamond Anvil Cell, DAC), wurde 1958 in Washington erfunden und zunächst für Experimente mit IR-Strahlung oder sichtbarem Licht verwendet^[29]. Zuvor wurden Druckexperimente mit Wolframcarbidstempeln durchgeführt, bei denen jedoch mangels Transparenz keine direkte Beobachtung des Probenguts möglich war. Bereits 1962 wurden erste Röntgenbeugungsexperimente am Pulver mit einer DAC

durchgeführt, 1965 erfolgte das erste Einkristallröntgenbeugungsexperiment mit einer DAC. Die Verfeinerung der Methodik durch Einführung der Rubinfluoreszenzmethode zur Druckbestimmung 1973, von Metallgaskets zur Stabilisierung des Drucks 1965 und computergestützter Datenverarbeitung sorgten dafür, dass die Diamantstempelpresse heute ein vergleichsweise gängiges und kommerziell erhältliches Laborgerät ist^{[30][31]}.

2. Methodik

Eine Diamantstempelpresse (Diamond Anvil Cell, DAC) erzeugt hohe Drücke, welche auf eine Probe wirken. Hierbei gibt es verschiedene Methoden, wie die Verwendung eines Druckübertragungsmediums für hydrostatische, also gleichmäßige Druckeinwirkung aus allen Richtungen oder – meist bei Pulvermessungen verwendet – die vollständige Füllung des Probenraums mit zu untersuchender Substanz und damit gerichteter Druckeinwirkung. Der Probenraum ist ein Loch mit etwa 0,2 bis 0,35 mm Durchmesser und je nach Druck 0,1 bis 0,2 mm Höhe in einem Metallblech, genannt Gasket, welches von zwei Seiten durch Diamanten geschlossen wird. Dieser Probenraum ist bei einer Messung mit einer Probe, winzigen (etwa 0,02 mm Durchmesser) amorphen "Rubinkugeln" – also aus einer mit Cr^{3+} -Ionen dotierten Al_2O_3 -Schmelze durch einen starken Inertgasstrom abgeschreckte feine Tropfen – zur Druckbestimmung sowie einem Druckübertragungsmedium gefüllt. Da die Diamanten transparent für sichtbares Licht sind und auch Röntgenstrahlung nur vergleichsweise wenig absorbieren, kann die Probe sowohl visuell beobachtet werden, was nützlich für die Zentrierung am Goniometer ist, als auch ihre Struktur via Röntgenbeugung bestimmt werden.

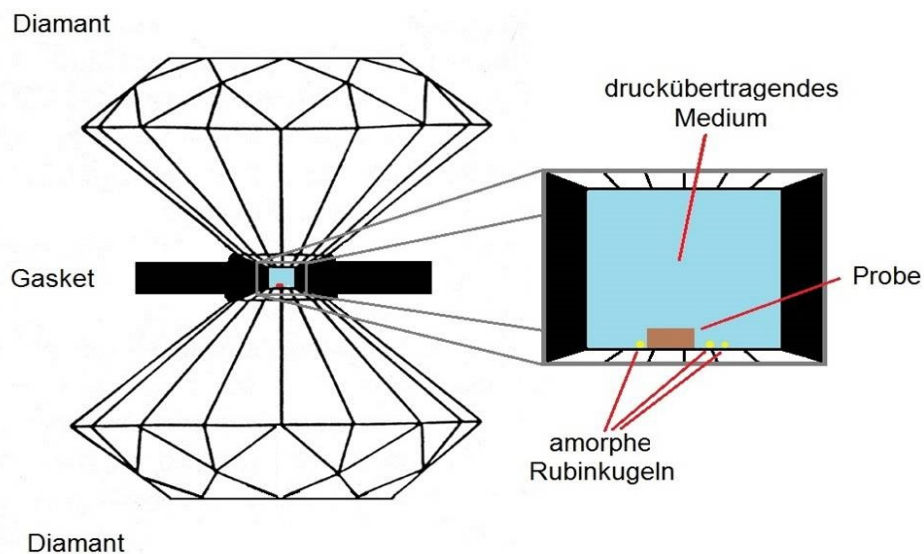


Abbildung 5: Schemazeichnung einer Diamantstempelpresse (DAC).

2.1. Vorbereitung für die Arbeit mit einer DAC

Damit mit einer DAC gearbeitet werden kann, sind einige Vorbereitungen nötig. Ein Druckübertragungsmedium muss zur Verfügung stehen, ebenso wie vorbereitete Gaskets und Rubinkugeln.

Die Rubinkugeln sind im Handel erhältlich und wurden auf diesem Wege beschafft.

Zur Herstellung der Gaskets wurde ein Blech des Wunschmaterials gekauft, von der Mechanikwerkstatt der Universität zurechtgeschnitten und mit einem Funkenerosionsbohrer ein Loch hinein gebohrt. Theoretisch wäre fast jedes Metall verwendbar; die einschränkenden Bedingungen sind, dass es dem Druck standhalten muss, also nicht wegfließen darf (hohe Zähigkeit), und für Röntgenstrahlen entweder nahezu transparent (wie Beryllium) oder möglichst komplett absorbierend (wie Wolfram) sein sollte. Zu Beginn der Arbeiten wurde mit Stahlblechen experimentiert, nach einigen Messungen wurde jedoch wegen der störenden Pulverstreuung auf Wolfram als Gasketmaterial gewechselt.

Als Druckübertragungsmedium kommen diverse Flüssigkeiten oder -gemische in Frage. Entscheidend ist, dass sich die Probe nicht darin auflöst und genügend hoher Druck für eine Phasenumwandlung erreicht werden kann. Wenn das Druckübertragungsmedium fest wird, wird der Druck nicht mehr gleichmäßig von allen Richtungen auf die Probe übertragen, was vermieden werden muss.

2.1.1. Vorbereitung der Gaskets

Nach dem Zuschnitt der Metallbleche wurden die Gaskets in die DAC eingesetzt (siehe Abb. 6). Dabei wurde getestet, in welcher Stellung sie mit dem geringsten Widerstand eingesetzt werden können, da die Stifte minimal verschieden sind und diese Stellung markiert. Dann wurde die DAC geschlossen und sanfter Druck über die Schrauben ausgeübt.



Abbildung 6: die in dieser Arbeit verwendete DAC mit eingesetztem Gasket.

Nach erneutem Öffnen der DAC wurde nun eine vorgedrückte Fläche auf dem Gasket erkennbar (Abb. 7).

Mit dem von H. Ahsbahs entwickelten Funkenerosionsbohrer (SN 0204010, Abb. 9) wurde genau in die Mitte dieser Fläche ein Loch gebohrt (Abb. 8). Der Funkenerosionsbohrer wurde verwendet, da mechanisch gebohrte Löcher in dieser Größe (0,2 bis 0,35 mm) das Wolframblech ausfranst, die Löcher damit nicht rund waren und somit weniger gleichmäßig dem Druck standhielten. Alternativ zum Funkenerosionsbohrer könnten diese Löcher auch mit einem Laser gebohrt werden, der aber nicht zur Verfügung stand.

Zum gezielten Bohren mit dem Funkenerosionsbohrer wurde zunächst ein Testloch in ein Blech gebohrt, welches anschließend mit dem Mikroskoparm fokussiert wird. Damit war der Fokus des Mikroskops wiederum exakt die Bohrstelle, sodass ein auf die Mitte der Vordruckfläche zentriertes Mikroskop zu einem Loch ebendort führte. Da die Bohrdrähte beim Bohren langsam konisch wurden, wurde nach einigen gebohrten Löchern die Stromrichtung invertiert und so viel Draht gegen ein Testblech abgetragen, dass die Spitze wieder zylindrisch war. Beim Bohrvorgang selbst fährt der Bohrdraht langsam auf das Wolframblech zu. Wegen der angelegten Spannung schlagen Funken über, wenn sich Blech und Bohrdraht nahe kommen, welche Material aus dem Blech herausschlagen. Falls der Draht der Probe zu nah kommt, wird der Funkenschlag von direktem Stromfluss abgelöst, was den Bohrvorgang stoppt. Daher wird in diesem Fall der Bohrdraht wieder zurückgefahren. Dies geschieht selbsttätig durch die Bohrersteuerung.

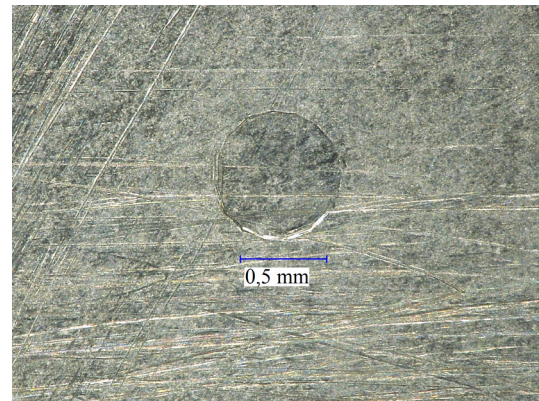


Abbildung 7: Gasket mit vorgedrückter Fläche.

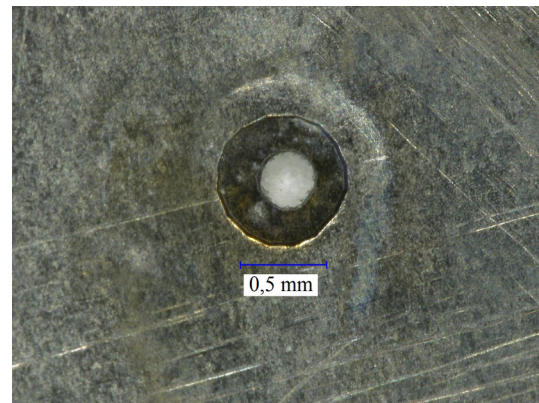


Abbildung 8: Gasket mit gebohrtem Loch in der Vordruckfläche.



Abbildung 9: der verwendete Funkenerosionsbohrer mit Steuerung.

2.1.2. Parallelität der Culets

Die Diamantflächen der DAC müssen zwingend möglichst parallel sein, da nur so der Druck gleichmäßig über die ganze Fläche übertragen wird. Ein ungleichmäßig übertragener Druck würde den Diamanten schaden und lässt zudem das Gasket und damit den Probenraum bei Druckauswirkung in die Richtung des geringeren Drucks wegdriften, was das Erreichen höherer Drücke verhindert. Zur Bestimmung der Parallelität wurde die DAC einmalig ohne Gasket so weit geschlossen, dass sich die Diamanten beinahe berührten. In diesem Zustand sind Interferenzmuster (Newtonsche Ringe) bei Durchsicht erkennbar, welche bei Parallelität verschwinden. Die relative Höhe der Stellschrauben zueinander, bei der die Diamanten parallel sind, wurde mit der zur Verfügung stehenden Messuhr (Abb. 11) bestimmt, notiert und bei jeder folgenden Schließung der Zelle als Referenz zur parallelen Schließung genutzt.

2.1.3. Druckübertragungsmedium

Gängige Druckübertragungsmedien sind beispielsweise 1:4 Ethanol:Methanol, 1:1 Isopentan:n-Pentan oder für höhere Drücke flüssige Edelgase oder Wasserstoff, was bei der Befüllung einer DAC einen weitaus höheren Aufwand bedeutet^[30]. Das Alkoholgemisch ist bei Raumtemperatur das einfachste Medium und erlaubt auch höhere Drücke (bis 104 kbar) als das Pentangemisch, greift aber die Verbindungen an, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, weshalb das Pentangemisch verwendet wurde. Dieses ist bis etwas über 60 kbar flüssig. Um Hydrolyse der Verbindungen vorzubeugen wurden Isopentan und n-Pentan um Wasserspuren zu entfernen über Natrium im Rückfluss erhitzt und destilliert. In gleichen Mengen zusammengegeben wird so ein 1:1-Gemisch erhalten. Dieses wurde in einem Schlenkkolben gelagert, aus dem im Argongegenstrom mit einer Spritze zur Befüllung der DAC eine Menge von ca. 5 mL entnommen wird. Anschließend wurde der Kolben wieder verschlossen.

2.2. Probenvorbereitung

Zur Messung am Diffraktometer mit einer DAC gibt es mehrere Aspekte zu beachten: Es sollte immer ein Einkristall der zu vermessenden Probe in der DAC sein und dieser sollte selbstverständlich in den Probenraum hinein passen, ist also in seiner Größe beschränkt. Zur Verbesserung der Vollständigkeit des Datensatzes können auch mehrere möglichst gleich große Einkristalle verwendet werden, dadurch wird allerdings die Auswertung deutlich erschwert. Normalerweise ist es besser, Einkristalle der richtigen Größe zu erzeugen, als zu große Kristalle zu zerkleinern, da viele Kristalle – und vor allem nadelförmige – beim Zerkleinern zersplittern und dann keine Einkristalle mehr sind (die Fragmente beugen dann oft wie verwachsene Kristalle). Folglich wurde bei der Kristallzucht früher als üblich abgebrochen. Normalerweise liegt die Wunschgröße für Kristalle bei Untersuchungen mit Röntgenbeugung bei etwa einem halben Millimeter und auch größere Kristalle erlauben je nach enthaltenen Elementen und damit Absorption noch Strukturbestimmungen. Für Messungen mit der DAC ist die Wunschgröße hingegen eher ein zehntel Millimeter und darf auf keinen Fall die Abmessungen des Probenraums überschreiten. Zum Schutz vor Hydrolyse wurden die Einkristalle für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit in evakuierten Ampullen hergestellt, diese Ampullen im Schutzgashandschuhkasten geöffnet, die Kristalle in kleine Schlenkrohre umgefüllt und direkt mit einem perfluorierten Öl versetzt, welches bei Messungen am Diffraktometer als Schutz vor Luft und Wasser genutzt wird. Das ermöglicht, eine hydrolyseempfindliche Probe über Monate zugänglich zu haben, die sich sonst in wenigen Tagen zersetzt hätte. Messreihen mit der DAC dauerten meist mehrere Wochen und die Kristalle noch zur Verfügung zu haben, erlaubte Wiederholungen oder Neustarts bei Abbrüchen mit weniger Aufwand.

2.2.1. Befüllung der DAC

Bevor ein Kristall in die DAC eingesetzt wurde, wurde dieser auf seine Einkristallinität getestet. Dazu wurden diverse Kristalle der Probe auf das Diffraktometer gebracht, Standard-Zellbestimmungen vorgenommen und als Einkristall identifizierte Kristalle in polyfluoriertem Öl gelagert, bis drei oder vier Einkristalle gefunden waren.

Vor der Befüllung wurden zunächst die Diamanten mit

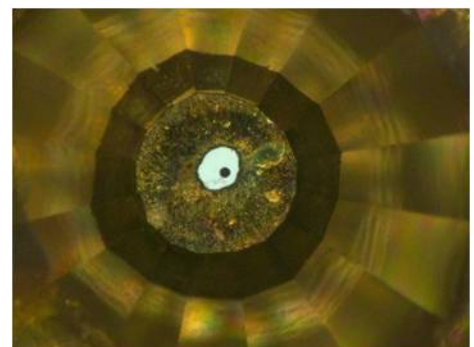


Abbildung 10: Ansicht der gefüllten DAC durch ein Mikroskop. Der Durchmesser der Öffnung im Gasket beträgt etwa 0,25 mm.

Wattestäbchen und Ethanol gereinigt. Dann wurde auf den unteren Diamanten, die Hälfte der DAC mit den Führungsstiften, ein kleiner Fleck Schliff fett ("Kel-F"), als Kleber gegen Verrutschen der Probe, getupft, einer der Einkristalle sowie wenige Rubinkugeln auf den Schliff fett fleck gelegt und alles zentral in der Mitte der Diamantfläche, dem Culet, platziert. Das Gasket wurde in der vorher gefundenen optimalen Orientierung aufgelegt und mit Blick durch ein Mikroskop wurde erneut geprüft, ob Kristall und Rubinkugeln in der Mitte des Probenraums lagen und dies gegebenenfalls korrigiert. Anschließend wurde die obere Hälfte der DAC mit einer kleinen Lücke aufgesetzt und die ganze DAC in einem kleinen Glasgefäß mit Druckübertragungsmedium geflutet und im gefluteten Zustand geschlossen. Bei dieser Schließung wurden bei etwa jedem zweiten Versuch Probenkristall und/oder Rubinkugeln aus dem Probenraum heraus gespült, sodass von vorne begonnen werden musste, weswegen mehrere Kristalle bereit gelegt wurden.

2.2.2. Druckmessung mit der Rubinfluoreszenzmethode

Zur Druckbestimmung stand ein an einen Computer angeschlossenes umgebautes Mikroskop (Abb. 11) zur Verfügung, in dessen Strahlengang ein grüner Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) und ein CCD-Spektrometer USB2000 (Fa. Ocean Optics) für die emittierte Fluoreszenz sowie eine Videokamera eingebaut waren. Mit dem Laser wurde eine Rubinkugel in der DAC fokussiert, die Wellenlänge der Fluoreszenz gemessen und darüber der Druck bestimmt. Vor jeder Druckbestimmung wurde als Referenz eine Rubinkugel bei Normaldruck gemessen. Die Wellenlänge der Fluoreszenz der Cr^{3+} -Ionen im Rubin steigt mit dem Druck an und der Zusammenhang ist eingehend untersucht worden, weswegen diese Methode zur Druckbestimmung genutzt werden kann. Die Genauigkeit beträgt circa 0,3 kbar, was für Druckbereiche bis etwa 65 kbar als genau genug betrachtet werden kann^{[32][33]}. Der Druck in der DAC änderte sich nach Veränderung der Schraubeinstellungen innerhalb eines Tages oft noch merklich; Unterschiede bis 15 kbar wurden beobachtet. Deswegen sollte zwischen einer Druckveränderung und der Messung am Diffraktometer immer mindestens ein Tag Wartezeit liegen.



Abbildung 11: Druckmessplatz, bestehend aus umgebautem Mikroskop mit angeschlossenem Computer. Vorne steht die mikrometergenaue Messuhr.

2.3. Kristallographische Messungen

Die Messung am Diffraktometer ist wegen des mechanischen Aufbaus und der Größe des Probenträgers mit einer DAC eingeschränkt. Der Abstand des Primärstrahlfängers und Detektors muss entsprechend größer sein und es gibt abgeschattete Bereiche/Winkel, die nicht vermessen werden können, da das stählerne Gehäuse der DAC die Röntgenstrahlung vollständig absorbiert.

2.3.1. Entwicklung der Messstrategie

Eine Messung mit DAC erfordert daher eine für die individuelle DAC angepasste Messstrategie. Daher wurden mehrere Messstrategien entwickelt, durch Messungen mit gut streuenden Kristallen von Schwefel und Rubidiumphosphat verglichen und schlussendlich wurde, da die Vollständigkeit der Datensätze bei allen Strategien sehr ähnlich war, die effizienteste für alle weiteren Messreihen genutzt.

Zur Entwicklung der Messstrategie und der Auswertung der Messdaten wurden einige Feststellungen gemacht und Informationen von anderen Gruppen eingeholt, die mit DACs arbeiten^{[34][35][36]}. Unter anderem gehört zu diesen gefundenen Feststellungen, dass die Steuersoftware des Diffraktometers nicht erlaubt, den Detektor während eines *runs* zu bewegen, da eine Hintergrundkorrektur dann nicht möglich ist, wodurch die Integration scheitert. Als *run* wird eine gewisse Menge von zusammenhängenden Bildern bezeichnet, bei deren Aufnahme das Diffraktometer gleichmäßig einen bestimmten Winkelbereich abfährt. Erhaltene Informationen waren unter anderem, dass ein *run* möglichst nicht mit abgeschatteten oder teilweise abgeschatteten Bildern starten sollte, denn diese sollten möglichst am Ende eines *runs* sein. Zudem sei es besser, zwei *runs* mit der gleichen Detektorstellung machen, die sich leicht überschneiden, als am Anfang eines *runs* abgeschattete Bilder zu haben, da sich, so wie die Software funktioniert, Bilder am Anfang eines *runs* stärker auf die Hintergrundkorrektur auswirken. Im Optimalfall sollten mehr als halb abgeschattete Bilder gar nicht erst verwendet werden^[34]. Desweiteren sollte zur Entwicklung einer Messstrategie der geplante *run* mit einem gut streuenden Kristall mit sehr kurzer Belichtungszeit ausprobiert werden, während die Datensammlung live beobachtet wird, damit zur Not schnell die Schutzscheibe geöffnet werden kann, um die Bewegung des Diffraktometers zu stoppen, bevor es zu einem Zusammenstoß und damit eventuell Beschädigung der Komponenten des Diffraktometers kommt.

2.3.2. Datensammlung am Diffraktometer mit DAC

Da die DAC einen anderen Goniometerkopf (Abb. 12) benötigte als die Standardmessungen und dieser deutlich größer war, musste vor einer Messung mit der DAC zunächst das Diffraktometer ein wenig ummontiert werden: Der für Standardmessungen verwendete Kollimator wäre wegen seiner Länge mit dem DAC-Goniometerkopf kollidiert, weshalb ein kürzerer Kollimator eingebaut wurde. Dies wiederum bewirkte, dass der Röntgenstrahl eine etwas höhere Divergenz aufwies, weswegen ein breiterer Primärstrahlfänger angebracht wurde. Zudem wird bei Standardmessungen der Kristall meistens mit einem Stickstoffgasstrom gekühlt. Die hierfür benötigte Kühlapparatur wäre ebenfalls mit dem DAC-Goniometerkopf kollidiert. Daher wurde sie vor jeder Messung zurückgefahren. Bei Standardmessungen wurde die Probe visuell mit Hilfe einer Kamera auf dem Diffraktometer zentriert. Durch den Brechungsindex der Diamanten ist allerdings mit der DAC das Zentrum des Diffraktometers nicht mehr im Fokus dieser Kamera. Dieses Problem



Abbildung 12:
Goniometerkopf für die verwendete DAC.

wurde mit einer Linse behoben, welche wie eine Brille vor die Kamera montiert wurde und die Verschiebung des Fokus durch die Diamanten ausgleicht. Die Montage dieser Linse vor der Kamera dezentrierte allerdings jedes mal die Kamera, folglich musste nach einer solchen Ummontage die Kamera wieder zentriert werden. Die Zentrierung einer Standardprobe erfolgte normalerweise, indem die Probe auf dem Goniometerkopf in allen drei Raumrichtungen gedreht wurde und über Schrauben am Goniometerkopf so verstellt wurde, dass sie sich immer im Zentrum des Kamerabildes befand. Mit einer DAC ist die Probe allerdings nur aus einer Richtung (und deren Gegenrichtung) beobachtbar, weswegen zur Zentrierung hier zusätzlich die Bildschärfe eingesetzt wurde. Eine Drehung der DAC um 180° und Vergleich mit der Bildschärfe aus der anderen Richtung führt hier zur richtigen Position.

Nach dem Umbau des Diffraktometers und der Zentrierung der Probe erfolgte die Registrierung der Beugungsreflexe. Bei Standardmessungen wurde immer zunächst eine sehr kurze Messreihe vorgenommen, anhand dieser die Elementarzelle der Substanz bestimmt und auf deren Grundlage vom Messcomputer automatisch eine Messstrategie berechnet, die möglichst effizient alle wichtigen Reflexe einsammelt. Mit einer Diamantstempelpresse würde diese Methode relativ sicher scheitern, da sich zusätzlich zur Probe noch zwei nicht-zentrierte Diamanten im Strahlengang

befinden, welche die Röntgenstrahlung deutlich stärker streuen als die Probe. Daher wurden die selbst entwickelten Messstrategien verwendet, welche den gesamten messbaren Bereich nach gebeugter Röntgenstrahlung absuchten und folglich deutlich mehr Messzeit benötigten als eine Standardmessung. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristalle würden bei normalen Messungen Messzeiten von wenigen Stunden bis maximal einen Tag erfordern, die Messungen mit DAC dauerten üblicherweise ein bis drei Tage.

2.4. Auswertung

Um abgeschattete Reflexe und mit Diamantreflexen oder Pulverstreuung überlagerte Reflexe bei der Integration berücksichtigen zu können, müssen die Daten einer Messung mit DAC gesondert behandelt werden. Abbildung 13 zeigt alle Probleme bei Messungen mit einer DAC, die bei normalen Messungen nicht auftreten: Der schwarze Bereich am linken Rand ist durch den Stahl der DAC abgeschattet, die Kreise in der rechten Bildhälfte werden durch die Pulverstreuung des Gaskets erzeugt und die im Vergleich zu den gesuchten Reflexen sehr starken Reflexe wurden von den Diamanten verursacht. Bei den Reflexen der Diamanten kommt es zum "Ausbluten" der Intensitäten auf dem Detektor: Ein Pixel auf dem Detektor nimmt nur eine gewisse Menge Intensität auf und reicht diese bei Erreichen des Maximums an Nachbarpixel weiter.

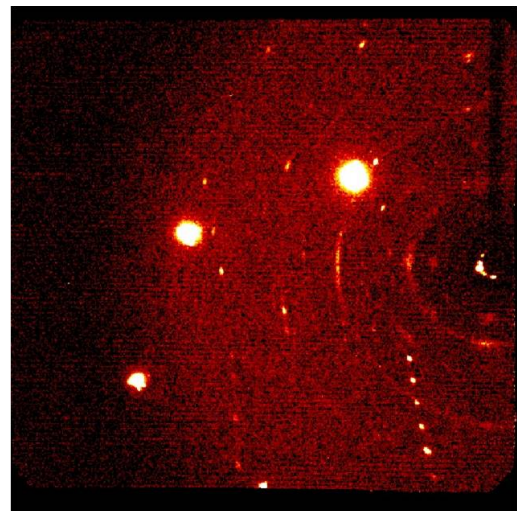


Abbildung 13: ausgewähltes Beugungsbild einer realen Messung. Sichtbar sind sehr starke Reflexe der Diamanten, Ringe der Pulverstreuung und Reflexe der Probe, sowie links die Abschattung durch die DAC.

2.4.1. Integration und Skalierung

Nach einer Konvertierung des Dateiformats der Messdaten wurden zunächst mit Hilfe der Programmoberfläche "APEX3" die Elementarzellen der Probe/n und der Diamanten gefunden. Dazu wurde das Programm gestartet, der Datensatz ausgewählt und dann sämtliche Bilder via "Harvest" auf Reflexe durchsucht. Bei Standardmessungen wird diese Funktion manchmal mit dem Ziel genutzt, bei durch Verzwillingung verkomplizierten Beugungsbildern die Elementarzelle/n zu finden, wofür normalerweise wenige Bilder reichen. Bei Messungen mit der DAC, die also drei

oder mehr Reflexgruppen enthalten, die von den zwei Diamanten und der Probe stammen, ist es sinnvoll, alle gemessenen Bilder gleichzeitig zu untersuchen und, da die Reflexe der Probe relativ schwach sind, hierfür ein recht niedriges Signal-zu-Rauschen-Verhältnis einzustellen. Zu hohe Werte sorgten dabei für zu wenige Reflexe, sodass die Elementarzelle nicht gefunden werden konnte, zu niedrige Werte deuteten die durch das Gasket gestreute Röntgenstrahlung als Reflexe, was in der 3D-Ansicht des reziproken Raums Streifen und Ringe erzeugte. Als praktikabel erwiesen sich Signal-zu-Rauschen-Werte von etwa zwei bis fünf, abhängig von der Messzeit und Qualität des Einkristalls.

Im nächsten Schritt wurden im reziproken Raum die Elementarzellen der Diamanten und der zu untersuchenden Verbindung identifiziert, indem die zugehörigen Reflexe händisch Gruppen von Reflexen zugeordnet und später indiziert wurden (Abb. 14, 15 und 16). Das Finden der Diamantelementarzellen ($a = 3,56$ bzw. $\sim 7,1$ wegen $\lambda/2$ -Reflexen) wurde durch den Intensitätsfilter deutlich erleichtert, da die Diamantreflexe immer zu den stärksten Reflexen gehörten.

Sobald alle relevanten Elementarzellen gefunden, indiziert und verfeinert waren, wurden diese einzeln gespeichert. Bei der folgenden Integration gab es zwei Möglichkeiten, welche sich darin unterschieden, ob die Überlappung mit den Diamantreflexen berücksichtigt wurde.

Ohne Berücksichtigung von mit Diamanten überlappenden Reflexen bei der Integration (Programm SAINT, angesteuert über APEX3) mussten lediglich wenige DAC-spezifische Integrationseinstellungen vorgenommen werden, damit abgeschattete Reflexe als nicht gemessen zählen und die abgeschatteten Bereiche die Hintergrundkorrektur nicht

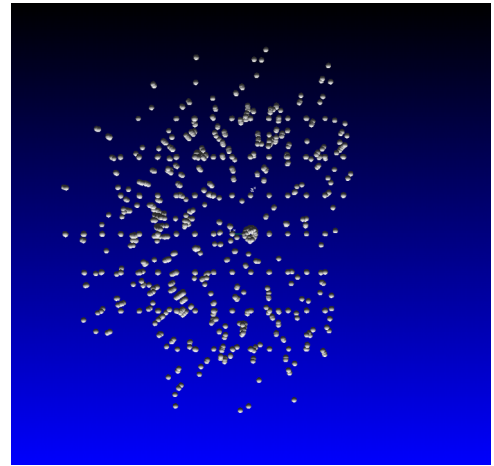


Abbildung 14: Ansicht des reziproken Raums vor der Indizierung.

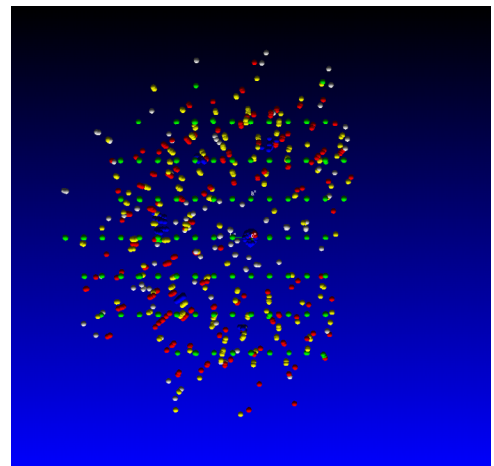


Abbildung 15: Ansicht des reziproken Raums nach der Indizierung mit farblicher Markierung der Reflexgruppen.

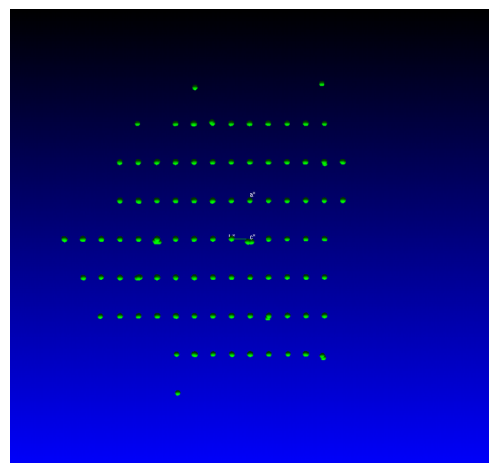


Abbildung 16: Derselbe Ausschnitt der Ansicht des reziproken Raums mit Ausblendung aller Reflexe, die nicht zur gesuchten Elementarzelle gehören.

negativ beeinflussen. Diese Methode war die einfachere Methode, erzeugte jedoch Datensätze, in denen diverse Reflexe unerwartet hohe Intensitäten aufwiesen. Daher mussten dann bei der folgenden Strukturlösung und -verfeinerung derartige Reflexe in größerer Anzahl als bei der zweiten Methode ignoriert werden.

Bei der zweiten Methode wurden mit Diamantreflexen überlappende Reflexe berücksichtigt. Deren Nichteinbeziehung in den Schritten der Strukturlösung und -verfeinerung führte damit zu noch weniger vollständigen Datensätzen, während die Vollständigkeit der Datensätze ohnehin schon problematisch war. Zudem war die Programmoberfläche zur Integration (APEX3) nicht in der Lage, überlappende Reflexe zu ignorieren, weswegen das Integrationsprogramm SAINT über die Konsole direkt angesteuert wurde und alle Integrationseinstellungen von Hand vorgenommen werden mussten^[34].

Die Integration wurde bei vielen Datensätzen mit beiden Methoden durchgeführt. Die Ergebnisse wiesen meist nur kleine Unterschiede auf; die Gütefaktoren der Verfeinerung unterschieden sich nie mehr als 2% in den Gütefaktoren R1 und wR2. Diese Gütefaktoren beschreiben die Abweichung der gemessenen Reflexintensitäten vom berechneten Beugungsbild aus der bestimmten Struktur als Summe der Abweichungen einzelner Reflexe für R1 bzw. Wurzel der Summe der Quadrate der Abweichungen mit Wichtung entsprechend der Intensität für wR2. Tendenziell erzielten unerwarteterweise Datensätze mit der einfacheren, ersten Methode bessere Gütefaktoren. Dennoch wurden auch nach dieser Erkenntnis weiterhin Datensätze nach der zweiten Methode integriert und mit beiden Varianten die Strukturlösung versucht.

Unabhängig davon, mit welcher Methode integriert wurde, wurde anschließend wieder mit der APEX3-Programmoberfläche, also unter Verwendung des Programms SADABS skaliert.

2.4.2. Strukturbestimmung

Prinzipiell funktionieren die Strukturlösungen und -verfeinerungen bei der Arbeit mit einer DAC wie jede andere Strukturlösung und -verfeinerung, allerdings gibt es einige Einschränkungen.

Bei normalen Datensätzen, also Messungen ohne DAC, wird häufig eine halbe Ewald-Kugel gemessen oder bei entsprechend hoher Symmetrie bisweilen weniger. Standarddatensätze enthalten somit üblicherweise mehr als 99% der unabhängigen Reflexe. Dies war bei Datensätzen mit DAC wegen der Abschattung nicht zu erreichen. Normal waren hier Vollständigkeiten im Bereich von nur etwa 30-40% (siehe Anhang).

Wenn eine DAC bei der Messung nicht perfekt ausgerichtet ist und das Diffraktometer bei $\varphi = 0/-90^\circ$ nicht genau so steht, dass der Röntgenstrahl exakt senkrecht durch die Zelle verläuft, kommt es eventuell zu vermehrter Abschattung oder Nichtabschattung von Reflexen, die als abgeschattet gerechnet werden. Entsprechend haben dann eventuell einige Reflexe deutlich zu hohe oder zu niedrige Intensitäten. Da jede mechanische Einstellung oder Messung grundsätzlich fehlerbehaftet ist, kann es dazu in kleinem Ausmaß immer kommen. Zudem ist der Öffnungswinkel der DAC nicht exakt bestimmt. Die Auswirkung auf die Gütefaktoren und die Strukturbestimmung, wenn mit verändertem halbem Öffnungswinkel in den Integrationseigenschaften integriert wurde, war aber sehr klein. Dies wurde im Intervall $36-42^\circ$ in 2° -Schritten im Rahmen der Findung der Messstrategie getestet. Daher wurden für die Messungen als halber Öffnungswinkel der DAC immer 40° angenommen, was bei einem langen phi-scan der sinnvollste Wert zu sein schien und nicht bei jeder Strukturlösung mehrere Werte ausprobiert.

Die Absorption der Röntgenstrahlung in der DAC findet durch die Diamanten, das Gasket, eventuell von Kanten der DAC, den Probenkristall, das Druckübertragungsmedium plus Schliff fett und Rubinkugel/n statt und ist damit kompliziert. Ein Programm von Ross Angel^[37], welches die Abmessungen der Zelle berücksichtigt und versucht, jeden Reflex realistisch zu korrigieren, war leider mit unseren Datenformaten nicht kompatibel. Daher wurde die Absorptionskorrektur mit einer "multiscan"-Methode mit dem Programm SADABS durchgeführt, welche symmetrieäquivalente Reflexe vergleicht, die ähnliche Intensitäten haben sollten, aus deren Intensitätsunterschieden die Absorption bestimmt und hieraus alle Reflexe korrigiert. Das ist zwar weit weniger elegant, als jeden Reflex realistisch zu korrigieren, aber auch viel weniger aufwändig und erzeugt dennoch brauchbare Datensätze.

Bei Strukturlösung und -verfeinerung von DAC-Datensätzen wurde öfters der Befehl "OMIT $h\ k\ l$ " benötigt, um deutlich zu starke oder zu schwache Reflexe aus dem Datensatz zu ignorieren. Gründe hierfür sind meist Abschattungen durch ungenaue Zentrierung oder Fehler in der Bestimmung des Öffnungswinkels, Überlagerungen mit Diamantreflexen, falls diese nicht bei der Integration berücksichtigt wurden oder Überlagerungen mit Pulverringen des Gaskets, die sich nicht verhindern lassen.

Wegen der oben genannten Einschränkungen war es oft nicht möglich, alle Atome unter der Annahme einer anisotropen Schwingungsauslenkung zu verfeinern und die Gütefaktoren der Verfeinerung erreichten meist nicht so gute Werte wie bei Messungen ohne DAC.

2.5. Synthesen

Die Synthese der untersuchten Verbindungen erfolgte - wenn nicht anders angegeben - nach Literaturvorschriften ^{[10][21][22][38][39]}.

Bei der Synthese von $\text{Te}_6(\text{NbOCl}_4)_2$ nach Literaturvorschrift^[22] wurde als Nebenprodukt mit geringem Mengenanteil $\text{Te}_8(\text{NbOCl}_4)_2$ erhalten und röntgenografisch untersucht. Eine Messung in der DAC führte zu einem Datensatz, der die Strukturbestimmung bei etwa 1 kbar ermöglichte. Die gefundene Struktur entsprach der aus der Literatur bekannten^[40]. Die Synthese ist also offenbar auch auf dem Wege des chemischen Transports und damit ohne ionische Flüssigkeit als Lösungsmittel möglich.

Kristalle von $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ wurden aus dem Bestand von Prof. Beck zur Verfügung gestellt.

3. Ergebnisse

3.1. $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$

Als erstes Projekt im Rahmen dieser Arbeit wurden nach der Erarbeitung der Methodik von Messstrategie und Auswertung die Ergebnisse von C. Gieseke verifiziert, indem $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ mit einer neuen DAC untersucht wurde. C. Gieseke stand ein anderes Modell zur Verfügung. Er fand eine Hochdruckmodifikation von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei 68 kbar, traf aber keine Aussagen zu den Zuständen der Substanz bei anderen Drücken. Offene Fragen waren also, bei welchem Druck sich die Umwandlung zeigt und ob es lediglich eine Umwandlung gibt oder sich bei niedrigeren Drücken bereits andere Formen zeigen.

3.1.1. $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei Normaldruck

Bei Normaldruck liegen in der Struktur von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ parallel angeordnete Stränge von wannenförmigen Te_6^{2+} -Polykationen und quadratisch-pyramidalen WOCl_4^- -Anionen vor^[21]. Diese Stränge sind entlang der kristallografischen c -Achse ausgerichtet. Hierbei liegen entlang der c -Achse vier Te_6^{2+} -Polykationen und acht WOCl_4^- -Anionen pro Elementarzelle vor (siehe Abb. 17).

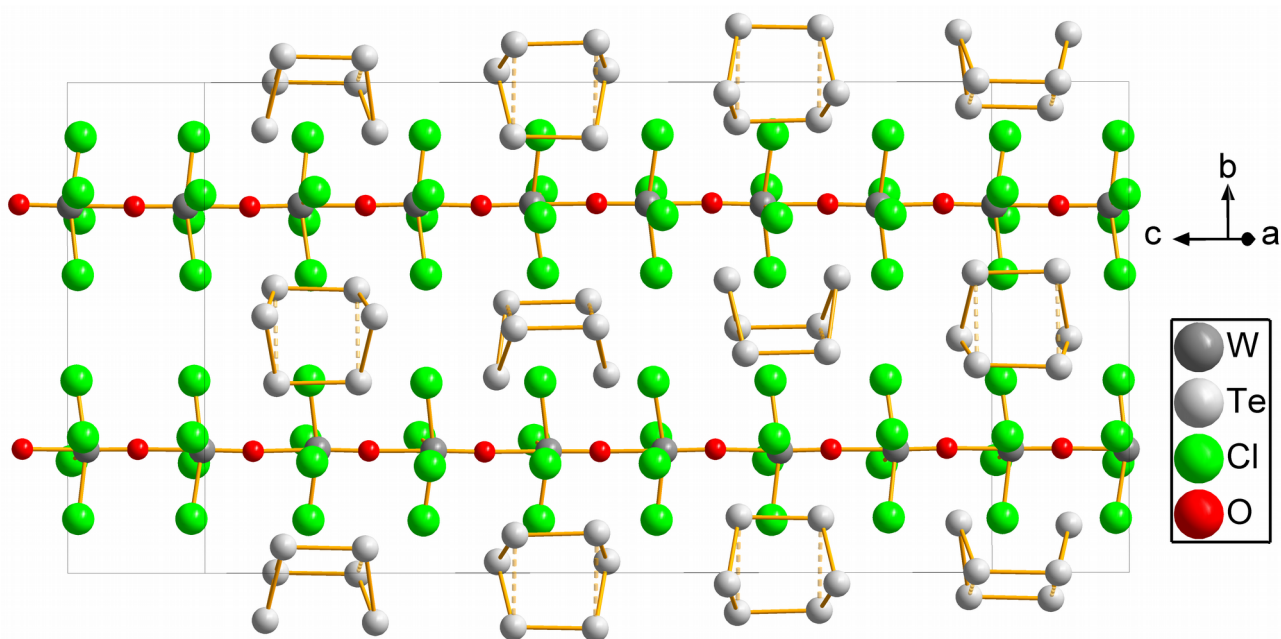


Abbildung 17: die Struktur von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei Normaldruck mit Blickrichtung senkrecht zu den Strängen der Ionen.

Jeder Strang ist dabei von jeweils vier Strängen mit entgegengesetzter Ladung näherungsweise im Sinne einer tetragonalen Stabpackung umgeben (Abb. 18). Im Anionenstrang liegen abwechselnd Wolfram- und Sauerstoffatome mit abwechselnd kurzen und langen W-O-Abständen vor, wobei die Wolframatome zudem vier Chloratome als Bindungspartner haben. Wolfram ist damit verzerrt oktaedrisch umgeben und aus dem Oktaederzentrum hin zu einem der Sauerstoffatome versetzt. Die abwechselnd kurzen und langen Wolfram-Sauerstoff-Bindungen erzeugen polare Stränge, von denen es jedoch zwei entgegengesetzte in der zentrosymmetrischen Struktur gibt, was die Polarität insgesamt ausgleicht. Die Anordnung der Atome im Anionenstrang ist für WOCl_4^- üblich, wurde also schon in mehreren Strukturen in dieser Weise gefunden^{[21][26][39]}.

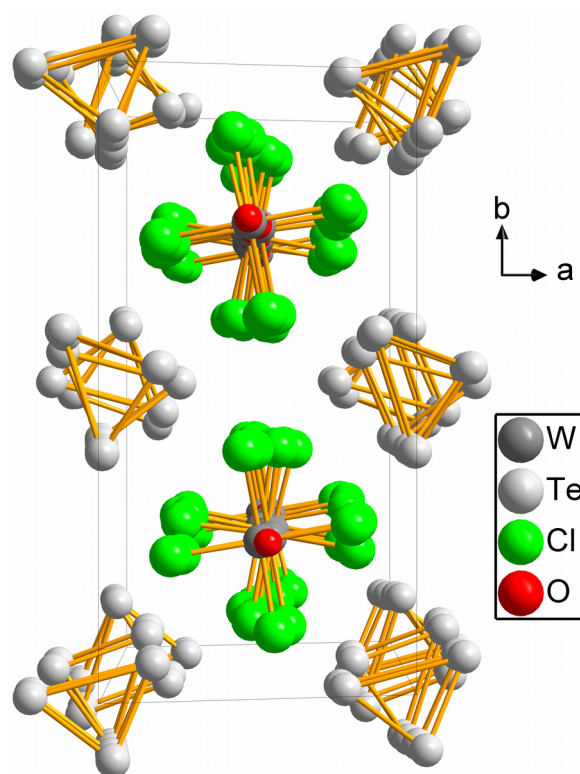


Abbildung 18: Ansicht auf die erweiterte Elementarzelle von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei Normaldruck entlang der Stränge.

Auch das Polykation Te_6^{2+} ist wohlbekannt^{[21][22]} und in dieser Verbindung vor allem im Hinblick auf die erwartete und tatsächlich gefundene Strukturumwandlung unter Druck das interessantere Teilchen. Bei Normaldruck liegt Te_6^{2+} in einer Wannenform vor. Der Sechsring ist also derart geknickt, dass beide Spitzen auf der gleichen Seite der aus den übrigen vier Atomen gebildeten Grundfläche liegen. Hierbei sind die Bindungslängen innerhalb des äußeren sechsgliedrigen Rings mit 271 und 274 pm sehr ähnlich und entsprechen

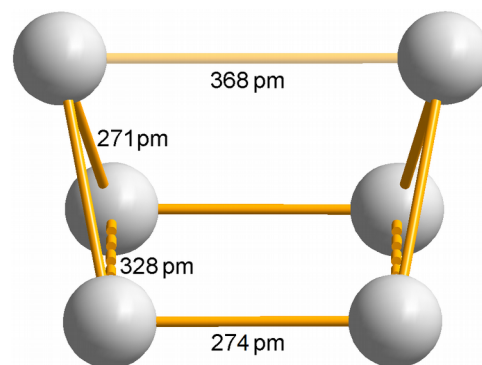


Abbildung 19: Das Polykation Te_6^{2+} in $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei Normaldruck.

üblichen Bindungslängen in Tellur-Polykationen. Es gibt zusätzlich zwei kurze Abstände zwischen nicht direkt benachbarten Atomen im Ring mit 328 pm zwischen den gegenüberliegenden Atomen der Grundfläche der Wanne sowie einen langen, nichtbindenden Abstand von 368 pm zwischen den Atomen an den Spitzen (Abb. 19). Das Zintl-Konzept stellt den Zusammenhang zwischen Ladung und Bindigkeit in Hauptgruppenelement-Polykationen und -Polyanionen her. Entsprechend werden für Te_6^{2+} vier zweibindige und zwei dreibindige Tellur-Atome erwartet. Dies wird in der Struktur nicht realisiert. Vielmehr erscheinen vier Atome dreibindig. Die beiden 328 pm langen Abstände

müssen als "halbe Bindungen" gezählt werden, also als Bindungen mit der Bindungsordnung 0,5. Im Te_6^{2+} -Cluster gibt es deshalb schon in der Normaldruckstruktur partiell delokalisierte Bindungen und Elektronenzustände^[41]. In sehr grober Näherung kann das Polykation als Prisma angesehen werden, bei dem die Dreiecksflächen nicht parallel sind. Diese Prismen mit verkippten Dreiecksflächen sind nun derart zu einem Strang angeordnet, dass jeweils zwei der Cluster um etwa 60° verdreht hintereinander liegen, gefolgt von einer 180° -Drehung für die nächsten zwei.

3.1.2. $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ zwischen 20 und 40 kbar

Eine Messreihe mit Drücken von 27,1, 35,8, 45,4 und 55,3 kbar zeigte, dass ab 45,4 kbar die bekannte Hochdruckmodifikation vorliegt, allerdings auch bei den Drücken darunter nicht mehr die Normaldruckmodifikation vorliegt. Die Datensätze der Messungen bei 27,1 und 35,8 kbar ließen leider keine zufriedenstellende Strukturlösung zu, allerdings war in beiden Fällen eines klar: die bei Normaldruck sehr lange Achse der Elementarzelle, entlang derer die Stränge der Te_6^{2+} -Ionen und der $[\text{WOCl}_4]^-$ -Ionen in der Struktur angeordnet sind, schrumpft schon bei diesen Drücken auf unter 4 \AA , wird also so kurz, dass kein Te_6^{2+} -Cluster mehr vorliegen kann, da dieses Teilchen etwa das Doppelte dieser Zellkonstante benötigt. Folglich liegt schon bei 27,1 und 35,8 kbar eine Struktur vor, die sich besser als $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ formulieren lässt. Die Messungen bei 27,1 und 35,8 kbar führten zu keiner erfolgreichen Strukturbestimmung, jedoch war die Auswahl der möglichen Elementarzellen schon ausreichend als Hinweis, dass sich etwas an der Struktur verändert hatte. Wie in Tabelle 1 ersichtlich enthält jede Aufstellung der Elementarzelle die kurze Achse mit $3,71 \text{ \AA}$ und dies sogar – falls vorhanden – entlang der Hauptsymmetrierichtung (b im monoklinen und c im tetragonalen Gitter). Die anderen Achsen ergeben sich durch Umstellung der Elementarzelle, indem eine neue Achse eine Diagonale oder das Doppelte einer der Achsen der triklinen Zelle wird. Die Versuche zur Gewinnung eines Strukturmodells zeigten zumindest, dass Elektronendichtemaxima in Ebenen, die sich entlang der kurzen Achse stapelten, angeordnet sein müssen, jedoch ließen sich dort weder quadratisch umgebene hohe Elektronendichten (WCl_4) noch gleichseitige Dreiecke (Te_3) lokalisieren oder gar verfeinern. Dennoch lässt sich allein aus den Elementarzellen und der daraus geschlossenen Richtung der Stapelfolge schließen, dass sich bereits bei 27,1 und 35,8 kbar Stränge aus Te_3 -Ringen mit einem Abstand von $3,71 \text{ \AA}$ zueinander bilden. Auch wenn, wegen des Fehlens einer Einkristallstrukturbestimmung, keine Berechnung vorgenommen wurde, liegt die Vermutung nahe, dass bereits bei diesen Drücken eine Veränderung der Leitfähigkeit zu registrieren sein sollte.

Bravais-Gitter	FOM	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
Tetragonal I	0,35	21,98	21,73	3,71	90,18	90,03	90,13
Orthorhombisch F	0,34	3,71	30,87	30,95	90,66	89,89	89,86
Orthorhombisch I	0,61	3,71	21,73	21,98	89,87	89,97	90,18
Monoklin C	0,66	30,87	3,71	21,98	90,03	135,27	89,86
Trikin P	1,00	3,71	15,54	15,58	89,87	83,27	83,29

Tabelle 1: Übersicht der möglichen Bravaisgitter und Elementarzellen für $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei 27 kbar. Figure of Merit (FOM) ist ein Gütefaktor, der für realistische Elementarzellen möglichst groß sein sollte. Daher wurden nur Bravais-Gitter mit $\text{FOM} > 0,1$ aufgeführt.

Die Messung bei 35,8 kbar zeigte keine merkliche Verbesserung in der Möglichkeit, die Struktur zu bestimmen. Die möglichen Elementarzellen sind – bedingt durch den höheren Druck – etwas kleiner (siehe Tabelle 2), aber auch hier war außer der groben Identifikation von Strukturmotiven und Stapelrichtungen durch Schichten aus Elektronendichte keine genaue Strukturbestimmung möglich.

Bravais-Gitter	FOM	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
Tetragonal I	0,44	21,69	21,86	3,69	89,95	89,97	90,10
Orthorhombisch F	0,44	3,69	30,76	30,82	89,55	90,01	90,05
Orthorhombisch I	0,76	3,69	21,69	21,86	89,90	90,05	89,97
Monoklin C	0,82	30,76	3,69	21,69	90,03	134,73	89,95
Trikin P	1,00	3,69	15,49	15,52	88,76	83,17	83,21

Tabelle 2: Übersicht der möglichen Bravaisgitter und Elementarzellen für $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei 36 kbar. Figure of Merit (FOM) ist ein Gütefaktor, der für realistische Elementarzellen möglichst groß sein sollte. Daher wurden nur Bravais-Gitter mit $\text{FOM} > 0,1$ aufgeführt.

3.1.3. Die Hochdruckmodifikation von $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ über 40 kbar

Bei Messungen oberhalb von 40 kbar gelang die Strukturbestimmung von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ und die Ergebnisse zeigten die bekannte Hochdruckstruktur^[28]. In der Hochdruckmodifikation von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$, welche keine Te_6^{2+} -Polykationen mehr enthält und daher besser als $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ beschrieben wird (siehe Abb. 20), sind die Strukturfragmente im Vergleich zur Normaldruckmodifikation weitaus geordneter. Die Chloratome des WOCl_4^- -Strangs sind in der Hochdruckmodifikation deckungsgleich statt leicht verdreht, es existieren jedoch immer noch zwei

verschieden ausgerichtete Stränge.

Dies resultiert daraus, dass die WOCl_4 -Stränge sich derart verdrehen, dass die Chloratome sehr gleichmäßige Abstände von 3,3 bis 3,5 Å zu den Telluratomen aufweisen. Ohne die erwähnte Drehung würden die Tellur- und Chloratome eine weitaus größere Schwankung ihrer Abstände aufweisen. Hier sind bei 45,4 kbar die WOCl_4 -Stränge linear und winkeln sich bei noch höheren Drücken leicht ab, sodass das Sauerstoffatom bei 68 kbar über zwei leicht versetzte Positionen fehlgeordnet wird^[28] und so der Annäherung an die Wolframatom durch den Druck ausweicht. Die Abstände zwischen den Wolfram- und Sauerstoffatomen sind mit 1,84 Å jedoch bei 45,4 kbar äquidistant, statt wie bei Normaldruck alternierend. Es liegen also keine polaren Anionenstränge mehr vor. An der Symmetrie ändert die Ausordnung und Fehlordnung der

Sauerstoffatome bei noch höherem Druck praktisch nichts; die Strukturbestimmungen anhand der Messungen bei 45,4, 55,3 und 68 kbar gelangen alle in der orthorhombischen Raumgruppe *Pmma* bzw. *Pbmm* (Standardaufstellung wäre *Pmma*, aber in *Pbmm* aufgestellt sind die Achsenorientierungen identisch mit denen der Normaldruckmodifikation) mit einer sehr kleinen Elementarzelle mit nur zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle im Bezug auf $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ bzw. einer Formeleinheit im Bezug auf $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ gelöst werden. Ein direkter Obergruppe-Untergruppe-Bezug zwischen den gefundenen Strukturen liegt nicht vor. Während bei Normaldruck in dieser Struktur das Tellur-Polykation als diskreter sechsatomiger Cluster in Wannenform vorlag, die von der idealisierten Struktur eines trigonalen Prismas weit entfernt ist, wandelt sich dieses in der Hochdruckmodifikation in einen unendlichen Stapel aus trigonalen Prismen um, in dem jeweils drei Tellur-Atome ein nahezu gleichseitiges Dreieck bilden (siehe Abb. 21). Diese gleichseitigen Dreiecke sind mit identischen Abständen parallel zueinander gestapelt und bilden einen Strang

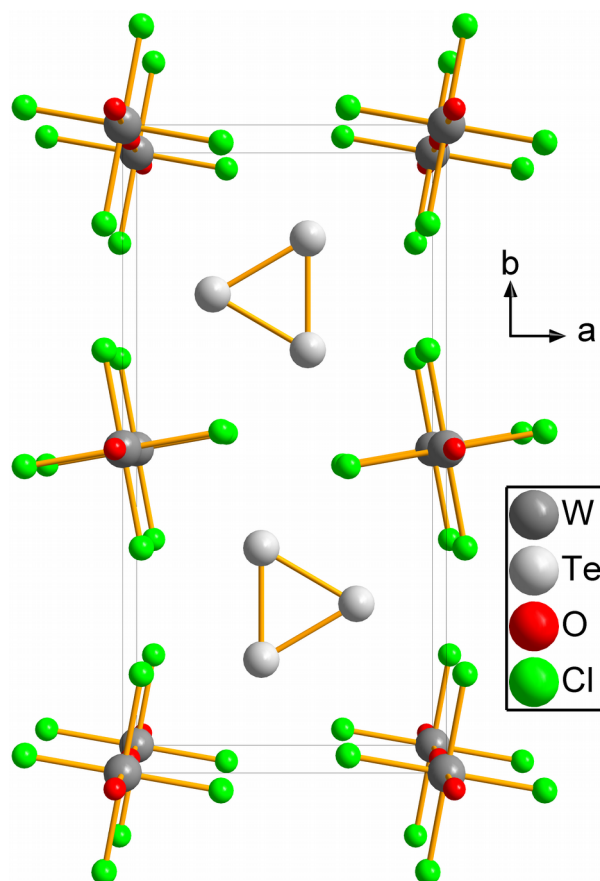


Abbildung 20: Ansicht der erweiterten Elementarzelle von $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ entlang der Stränge bei 45,4 kbar.

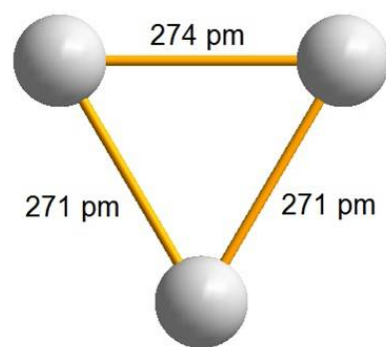


Abbildung 21: Das Te_3^+ -Polykation in $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ bei 45,4 kbar.

(Abb. 22). Da sich bei $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ ein Strang von äquidistanten Te_3^+ -Kationen einstellt und derartige Struktur motive metallische Leitfähigkeit zeigen können, wurde eine Berechnung der Bandstruktur von Dr. Christian Landvogt durchgeführt. Das Ergebnis der Rechnung zeigt (rot markiert in Abb. 23) viele Bänder, welche das Fermi-Niveau schneiden. Somit kann angenommen werden, dass die Hochdruckmodifikation von $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ ein metallischer Leiter ist. Da zudem die meisten das Fermi-niveau schneidenden Bänder dies in x-Richtung schneiden und die Berechnung mit einer in *Pmcm* aufgestellten Elementarzelle stattfand, passt dies zur eindimensionalen Leitung entlang des Strangs in z-Richtung in der *Pbmm*-Aufstellung, also entlang der Strangrichtung.

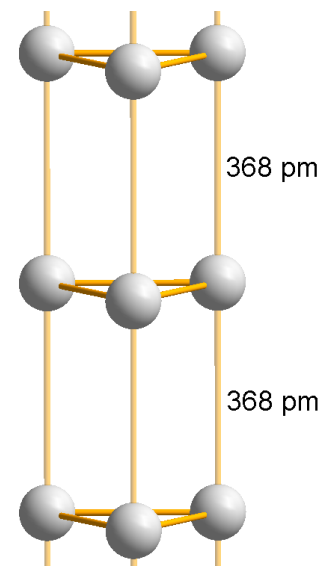


Abbildung 22: Der Strang von Te_3^+ in $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ bei 45,4 kbar.

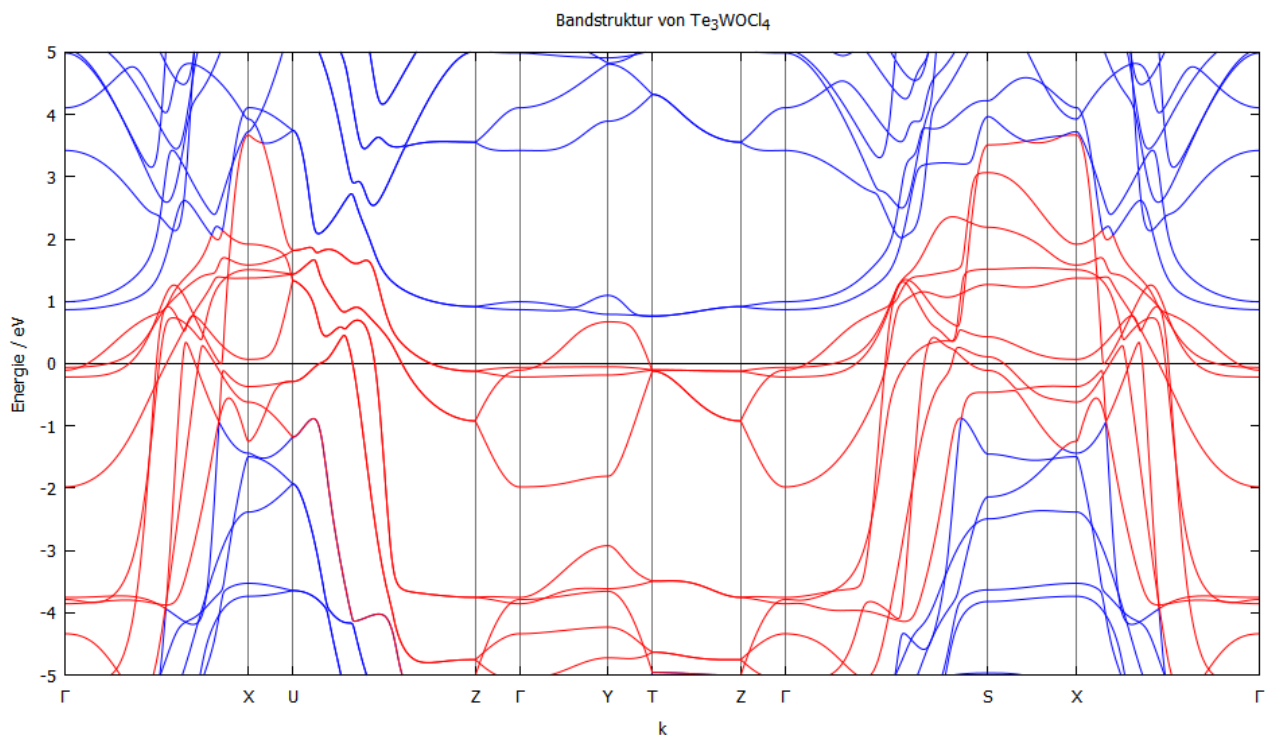


Abbildung 23: Bandstruktur von $\text{Te}_3(\text{WOCl}_4)$ bei 45,4 kbar.

Tabelle 3 zeigt die gefundenen Elementarzellen bei den untersuchten Drücken, wobei die Aufstellung der Elementarzellen hierbei immer so gewählt wurde, dass die Ausrichtung der Achsen erhalten bleibt, auch wenn dies zu Nicht-Standardaufstellungen der Kristallsysteme und Raumgruppen führt.

Druck	Raumgruppe	a/Å	b/Å	c/Å	$\beta/^\circ$	V/Å ³	Z	V/Z /Å ³
Normaldruck	$P2_1/c$	9,18	16,33	30,85	117,1	4116	8	515
27,1 kbar	unklar	15,54	15,58	3,71	90	886	2	443
35,8 kbar	unklar	15,49	15,52	3,69	90	876	2	438
45,4 kbar	$Pbmm$	7,60	15,29	3,67	90	427	1	427
55,3 kbar	$Pbmm$	7,60	15,10	3,55	90	408	1	408

Tabelle 3: Übersicht über die gefundenen Elementarzellen von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei verschiedenen Drücken.

Eine Auftragung des Volumens pro Formeleinheit gegen den Druck (Abb. 24) zeigt eine kontinuierliche, gleichmäßige Abnahme des Volumens. Der Druck reduziert das Volumen der Elementarzelle, allerdings könnte dies auch sprunghaft bei einer Phasenänderung geschehen. Je größer ein solcher Sprung ist, desto höher ist aber auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Kristall bei einer solchen Phasenumwandlung zerspringt, statt eine Einkristall-Einkristall-Umwandlung zu durchlaufen. Die genauere Analyse des Zusammenhangs von Elementarzellenvolumina und Druck erfolgt für alle untersuchten Verbindungen in Kapitel 3.10.

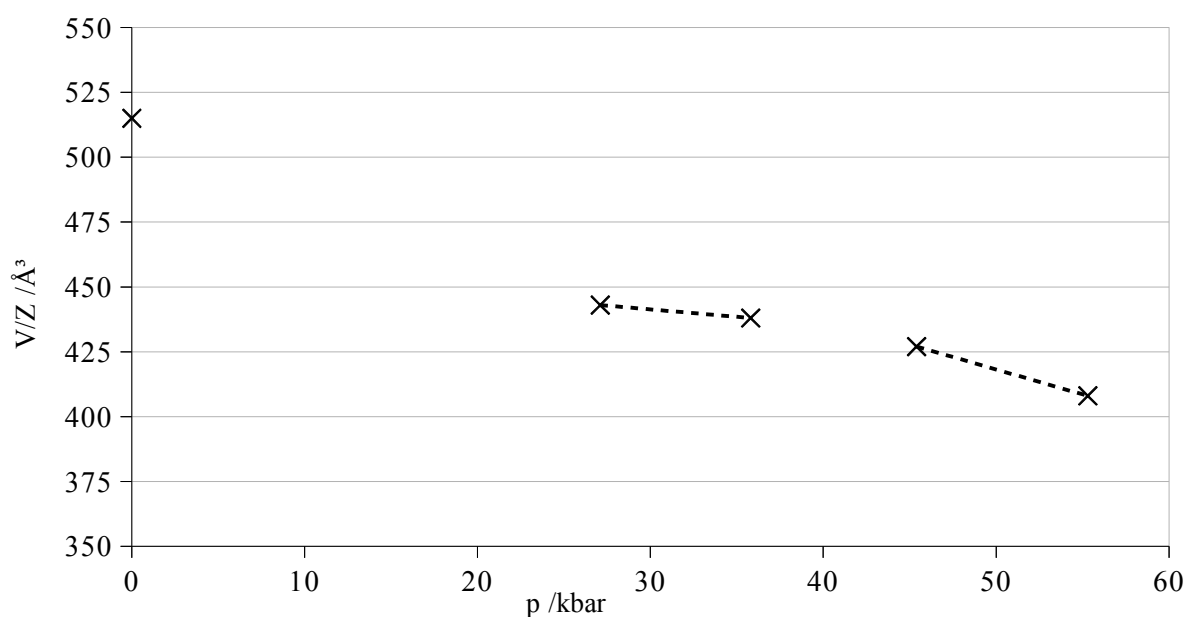


Abbildung 24: Druckabhängigkeit der auf die Anzahl Formeleinheiten normierten Elementarzellenvolumina bei $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$.

In Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe in Dresden wurden von Dr. Sergey Medvedev Leitfähigkeitsmessungen unter Druck an $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ vorgenommen. Die Messungen zeigten Halbleiterverhalten bei allen gemessenen Drücken und ein Ansteigen des Widerstands im Bereich der gefundenen Phasenumwandlung (Abb. 25). Es konnten jedoch wegen der Luftpfindlichkeit der Probe und der damit komplizierten Probenpräparation keine Leitfähigkeitsmessungen an einzelnen $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ -Einkristallen vorgenommen werden, sondern der Probenraum wurde vollständig mit einer Vielzahl von Einkristallen von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ gefüllt. Ob die unerwarteten Ergebnisse durch den gerichteten Druck ohne Druckübertragungsmedium bedingt sind oder von Oberflächeneffekten an Korngrenzen herbeigeführt werden, da die vermutete metallische Leitfähigkeit entlang der Stränge und somit eindimensional wäre und entlang der anderen Richtungen weiter Halbleiterverhalten erwartet wird, muss durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

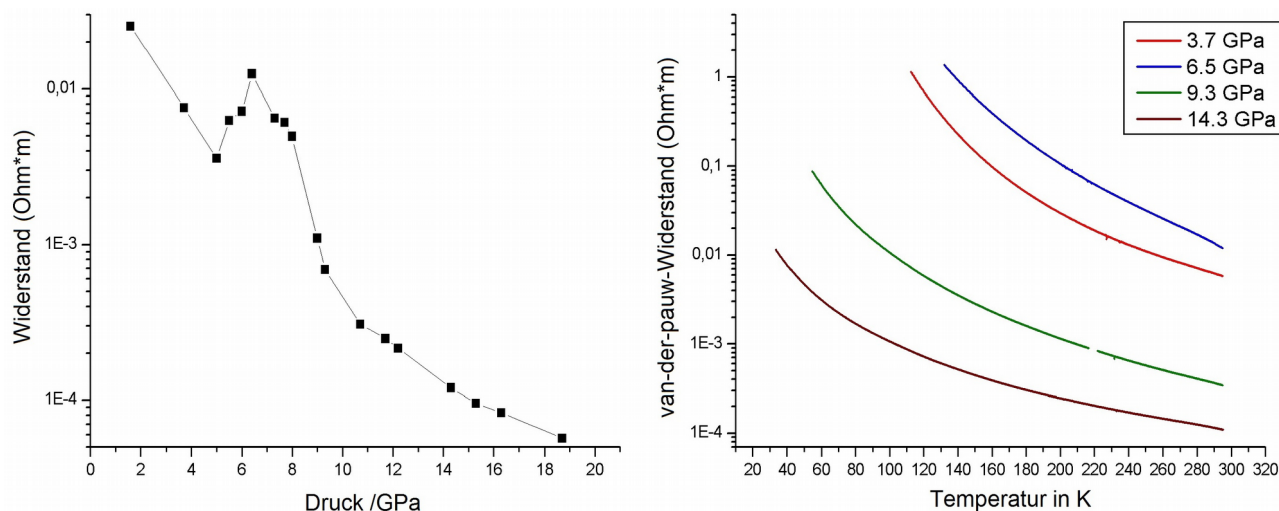


Abbildung 25: Ergebnisse der druckabhängigen Leitfähigkeitsmessungen am MPI in Dresden. Der linke Graph zeigt die Auftragung des Widerstands gegen den Druck bei Raumtemperatur. Rechts werden vier verschiedene Temperaturverläufe des Widerstands bei konstanten Drücken gezeigt, wobei immer typisches Halbleiterverhalten erkennbar ist. Der in GPa angegebene Druck muss zur Umrechnung in kbar mit 10 multipliziert werden.

3.2. $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$

Eine erste Messreihe mit $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ ergab eine interessante Veränderung der Elementarzelle, allerdings ließen sich die Kristallstrukturen aus diesen Messungen nicht bestimmen. Die Messreihe wurde daraufhin mit längerer Belichtungszeit wiederholt, um bessere Datensätze zu erhalten. Die neu gewonnenen Datensätze erlaubten eine Strukturbestimmung. Hierbei zeigte sich insgesamt, dass die Struktur von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ ab 28 kbar mit guten Gütefaktoren in der tetragonalen Raumgruppe $P4/m$ bestimmt werden kann und diese Phasenumwandlung sich scheinbar über einen langen Druckbereich vollzieht, da Reflexe einer größeren Zelle zwar mit steigendem Druck schwächer wurden, aber bei allen vorgenommenen Messungen noch vorhanden waren. Zum Vergleich wurde eine Strukturlösung einer Normaldruckmessung von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ durchgeführt und hier die Elementarzelle und Symmetrie ebenfalls auf der Hochdruckmodifikation entsprechende Werte gezwungen. Auch hier wird eine relativ gute Lösung erhalten, welche jedoch einerseits schlechtere Werte in den Gütefaktoren und andererseits längere Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome in Richtung des Strangs aufweist als die Lösung in der richtigen Raumgruppe $I4_1/a$. Zudem sind bei Normaldruck die Reflexe der größeren Zelle offensichtlich vorhanden, während diese bei höheren Drücken nur selten vom Rauschen unterscheidbar waren.

3.2.1. $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ bei Normaldruck

Bei Normaldruck kristallisiert $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ in der Raumgruppe $I4_1/a$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Tellur-Polykation bildet Stapel von Vierringen, wobei sich jeweils zwei Vierringe an gegenüberliegenden Ecken annähern und so Stapel aus verzerrten Würfeln bilden. Die Abstände der Tellur-Atome innerhalb der Vierringe beträgt dabei 2,76 bis 2,79 Å, während der Abstand zwischen zwei zum verzerrten Würfel verbundenen Vierringen 3,01 Å betragen (Abb. 26) und der Abstand zwischen Telluratomen verschiedener Würfel bei 3,6 oder 4,1 Å liegt (siehe Abb. 27 und 29). Das Anion in der Struktur bildet Stränge, welche den VOCl_4^- -Einheiten in der Struktur von $\text{Te}_6(\text{VOCl}_4)_2$ sehr ähnlich sind. Ebenso wie dort liegen bei Normaldruck zwei verschieden ausgerichtete polare Stränge vor, wobei die Vanadium-Sauerstoff-Bindungen alternierend 1,7 und 2,0 Å lang sind. Auch sind die Stränge wie bei $\text{Te}_6(\text{VOCl}_4)_2$ bei Normaldruck leicht verdreht. Die Struktur besteht also nur aus Einheiten, welche nur wenig von höherer Symmetrie entfernt sind. Hierzu müsste die Schraubenachse in eine reine Drehung und die

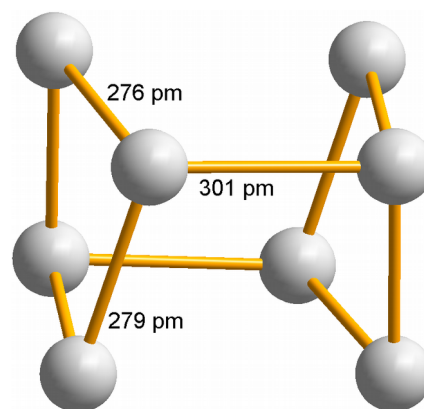


Abbildung 26: Te_8^{4+} in $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ bei Normaldruck.

Gleitspiegelebene in eine Spiegelebene umgewandelt werden sowie die Zentrierung wegfallen. Es könnte eine weitaus kleinere Elementarzelle resultieren, da sich hierfür lediglich die Tellur-Polykationen in äquidistante Quadrate umwandeln und die Anionenstränge ihre leichte Unordnung aufgeben müssten. Dass die Struktur so nah an dieser höhersymmetrischen Struktur liegt, wird auch durch die Reflexintensitäten bei der Messung deutlich, da die Reflexe, welche für die deutlich kleinere Elementarzelle mit nur einer halben statt acht Formeleinheiten stehen, weitaus höhere Intensität aufweisen. Die Struktur kann also auch als Überstruktur der vereinfachten Struktur von $\text{Te}_4(\text{VOCl}_4)$ betrachtet werden, welche sich durch die leichte Fehlordnung des Polykations sowie der polaren Anionenstränge ergibt. Versuche, die Normaldruckstruktur mit der erwähnten kleineren Zelle in $P4/m$ zu lösen, sind entsprechend auch erfolgreich, führen jedoch zu schlechteren Gütefaktoren, verlängerten Schwingungsellipsoiden der Telluratome entlang des Strangs und ignorieren eine Vielzahl offensichtlich vorhandener Reflexe der Überstruktur, welche die tatsächlich richtige Struktur darstellt.

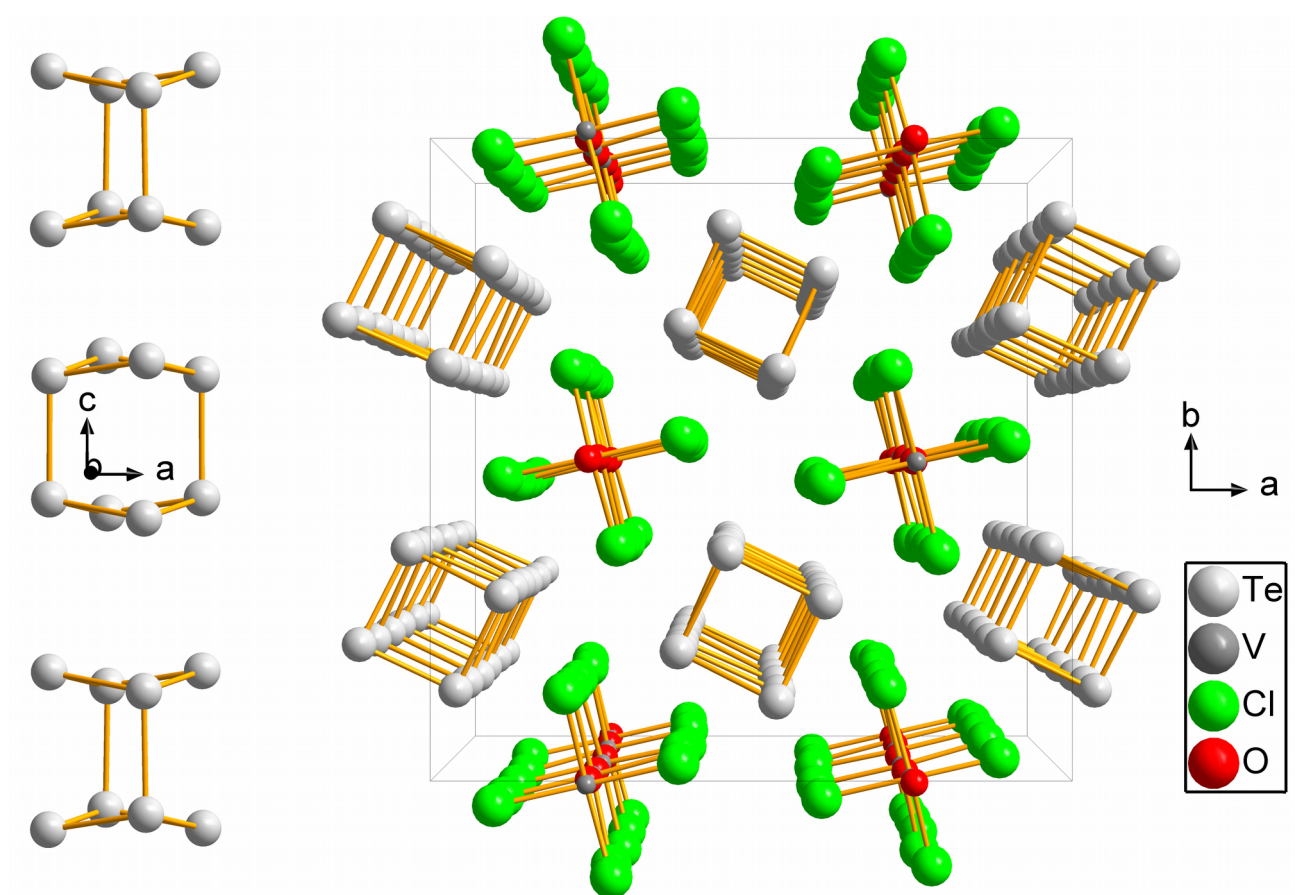


Abbildung 27: Ansicht der erweiterten Elementarzelle von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ bei Normaldruck entlang der Stränge (rechts) sowie des Strangs aus Te_8^{4+} -Polykationen bei Normaldruck (links).

3.2.2. Die Hochdruckmodifikation von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$

Wird Druck auf Kristalle von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ ausgeübt, werden die im vorigen Kapitel erwähnten Überstrukturreflexe noch schwächer und Strukturbestimmungen führen mit der verkleinerten Elementarzelle zu besseren Gütefaktoren als dies bei Normaldruck der Fall war. Zudem sind die Schwingungsellipsoide der Tellur-Atome entlang der Stränge etwas isotroper als bei Normaldruck. Eine genauere Untersuchung des Beugungsbildes zeigt jedoch bei allen Druckmessungen weiterhin das Vorhandensein von Reflexen, welche für größere Elementarzellen sprechen, allerdings tauchen diese oft erst bei höheren Miller-Indices mit signifikanter Intensität auf. Die vorhandenen Reflexe weisen darauf hin, dass die bei Normaldruck vorhandene Zentrierung verschwindet, also eine primitive Zelle vorliegt, allerdings sind so wenige dieser Reflexe mit signifikanter Intensität messbar, dass eine Strukturbestimmung mit dieser primitiven großen Zelle nicht möglich war. Der Datensatz ist wegen der DAC-Messung ohnehin nur zu etwa 40% vollständig.

Wegen der sehr schwachen Reflexe der großen bekannten Elementarzelle im Vergleich zu den starken Reflexen der kleineren Elementarzelle mit einem Sechzehntel des Volumens wären beinahe $\frac{15}{16}$ der Reflexe für diese Zelle nicht vom Rauschen zu unterscheiden, eine Strukturbestimmung würde also mit nur etwa 3% der möglichen Reflexe erfolgen und alle übrigen hätten Intensitäten praktisch gleich Null. Dies alles spricht dafür, dass bei hoher Druckeinwirkung $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ in $\text{Te}_4(\text{VOCl}_4)$ umgewandelt wird, wobei die Polykationen sich von verzerrten Würfeln in äquidistante planare Quadrate umwandeln und die Polarität der Anionenstränge aufgehoben, bzw. zu einer statistischen Fehlordnung umgeordnet wird.

Zwar schlugen Strukturbestimmungen auf Basis der vermutlich wahren primitiven großen Elementarzelle fehl. Allerdings zeigte sich in Versuchen, die Struktur unter Beachtung der schwachen Reflexe in einer etwas kleineren Zelle (a und b im Vergleich zu Normaldruck halbiert, c beibehalten) zu bestimmen, das aus der Normaldruckstruktur bekannte Motiv von

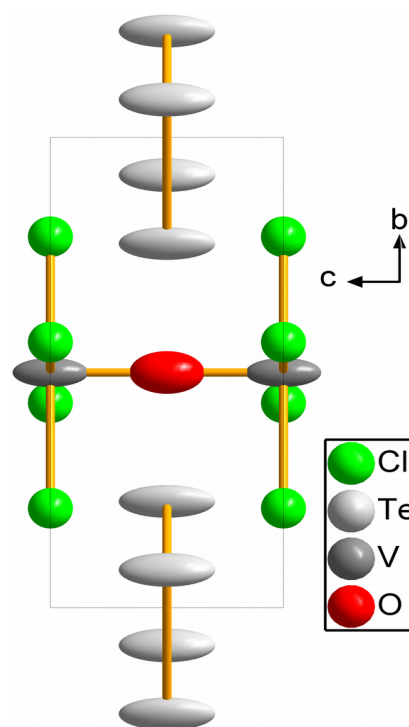


Abbildung 28: Die erweiterte Elementarzelle von $\text{Te}_4(\text{VOCl}_4)$ in der Hochdruckmodifikation bei 40 kbar mit Blickrichtung senkrecht zur Stapelfolge der Stränge. Die Ellipsoide der Tellur-, Sauerstoff- und Vanadiumatome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

aneinandergereihten Te_8^{4+} -Polykationen, welche allerdings symmetrischer als bei Normaldruck angeordnet sind. Während bei Normaldruck zwei Polykationen etwas näher aneinander liegen und darauf eine kleine Lücke folgt, so ist die Anordnung in einem Versuch, das Strukturmotiv mithilfe eines Datensatzes einer Messung bei 40 kbar zu bestimmen, gleichmäßig (Abb. 29).

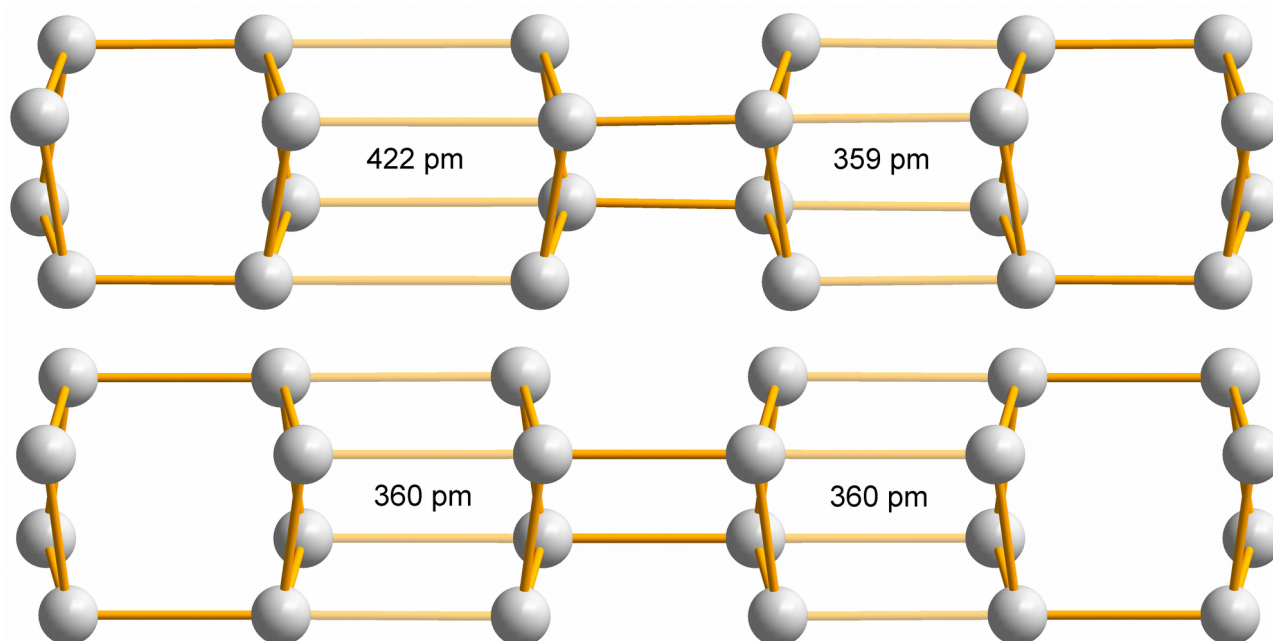


Abbildung 29: Vergleich der Stränge aus Te_8^{4+} . Oben bei Normaldruck mit verschiedenen Abständen unter den Polykationen, unten bei 40 kbar mit gleichmäßigen Abständen. Die Angabe der Atomabstände bezieht sich jeweils auf alle vier Abstände zwischen den Polykationen.

Die Strukturbestimmung in der Raumgruppe $P4/m$ (siehe Abb. 28 und 30) war bei jeder Messung mit DAC möglich, führte jedoch bei über 20 kbar zu deutlich besseren Gütefaktoren und Schwingungsellipsoiden als bei niedrigeren Drücken. Korrekt ist dieses Strukturmodell dennoch nicht, denn die Reflexe für größere Elementarzellen sind weiterhin vorhanden, wenn auch noch weitaus schwächer als bei Normaldruck. Die Strukturumwandlung scheint also als fließender Übergang über einen großen Druckbereich zu verlaufen. Der Abstand der Te_4^{2+} -Polykationen entlang der Stapelfolge entspricht bei Strukturbestimmung in $P4/m$ der c -Achse und beträgt bei 40 kbar 3,55 Å, ist also noch kürzer als der Abstand der Te_3^+ -Ringe in der Hochdruckmodifikation von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$. Die Bindungslänge innerhalb der Quadrate sinkt auf 2,70 Å, was dem üblichen Wert für Tellur-Polykationen entspricht. Bei 30 kbar beträgt die Länge der c -Achse 3,58 Å, bei 1 kbar sind es 3,68 Å und damit gleich dem Schichtabstand der Te_3^+ -Ringe in der Hochdruckmodifikation von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei 40 kbar. Da dort mit einem größeren Schichtabstand theoretische Methoden metallische Leitfähigkeit vorhersagen, liegt es auch für $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ nahe, metallische Leitfähigkeit zu erwarten, sobald sich die Polykationen entsprechend umordnen.

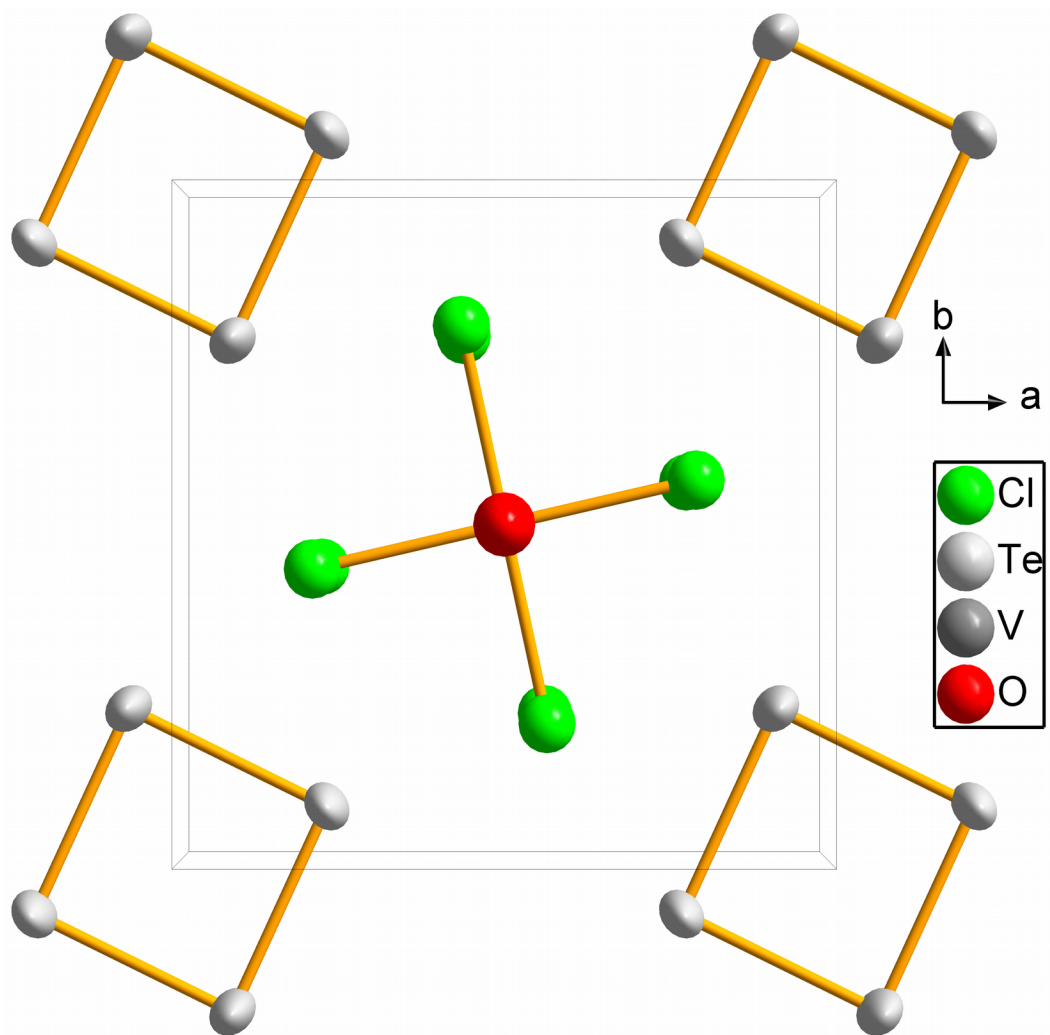


Abbildung 30: Die erweiterte Elementarzelle von $\text{Te}_4(\text{VOCl}_4)$ in der noch nicht vollständig umgewandelten Hochdruckmodifikation als Ergebnis einer Strukturbestimmung mittels eines Datensatzes einer Messung bei 40 kbar mit Blickrichtung entlang der Stränge. Die Ellipsoide der Tellur- und Vanadiumatome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

Die beiden Raumgruppen $I4_1/a$ und $P4/m$ sind über eine Übergruppe-Untergruppe-Beziehung mit drei Schritten von Typ klassengleich und Index 2 miteinander verbunden. Somit lässt sich ein Bärnighausen-Stammbaum^[42] aufstellen (Abb. 31). Dieser verdeutlicht, wie klein die Veränderungen der Atomkoordinaten zwischen der deutlich kleineren Elementarzelle der vermuteten Hochdruckmodifikation und der bekannten Normaldruckelementarzelle sind.

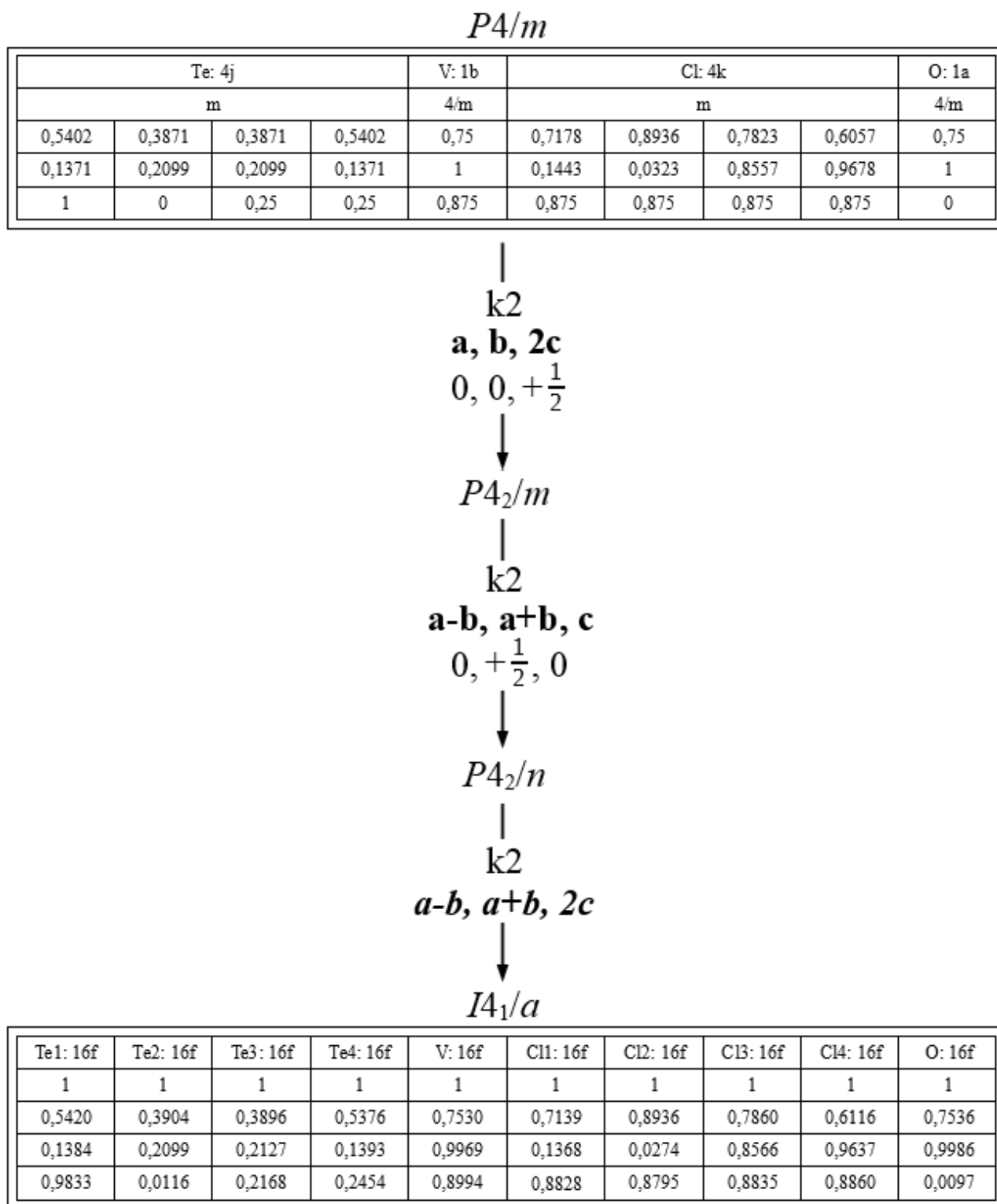


Abbildung 31: Bärnighausen-Stammbaum zum Vergleich der Normaldruckmodifikation von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ mit der vermuteten Hochdruckmodifikation. Um die Ortskoordinaten der Atome in der Hochdruckform in $P4/m$ mit denen der Normaldruckform in $I4_1/a$ vergleichen zu können, wurden die Koordinaten in der Hochdruckform transformiert. Die ursprünglichen Atomkoordinaten werden erhalten, indem die aufgeführten Werte für x und y verdoppelt und für z vervierfacht werden sowie entsprechend der Ursprungsverschiebung bei y und z 0,5 addiert wird. Diese Werte sind im Anhang einsehbar.

3.3. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$

3.3.1. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei Normaldruck

Bei Normaldruck kristallisiert $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$, wie auch die anderen drei Vertreter der Strukturfamilie $\text{Te}_7(\text{MOX}_4)\text{X}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^{[11][39][43]}, in der orthorhombischen Raumgruppe *Pcca*. Die Struktur enthält ein gefaltetes Band des Polykations, welches sich wie auch der bereits aus $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bekannte WOCl_4 -Strang entlang der *c*-Achse erstreckt. Chlorid-Ionen füllen die größere Lücke zwischen zwei Polykationensträngen in der Struktur. Der für Hochdruckuntersuchungen interessanteste Teil der Struktur ist das Band des Polykations. Die näherungsweise planaren Te_7 -Einheiten aus zwei spitzenverknüpften Vierringen sind entlang der *c*-Achse gegeneinander verkippt, sodass sich jeweils zwei Atome mit knapp 2,9 Å nahe genug kommen, um eine Te-Te-Bindung zu bilden, während diese Verkipfung die gegenüberliegenden Atome der Te_7 -Einheit auf knapp 5,0 Å entfernt. Der Interplanarwinkel zwischen zwei benachbarten Te_7 -Einheiten beträgt etwa 28° (Abb. 32).

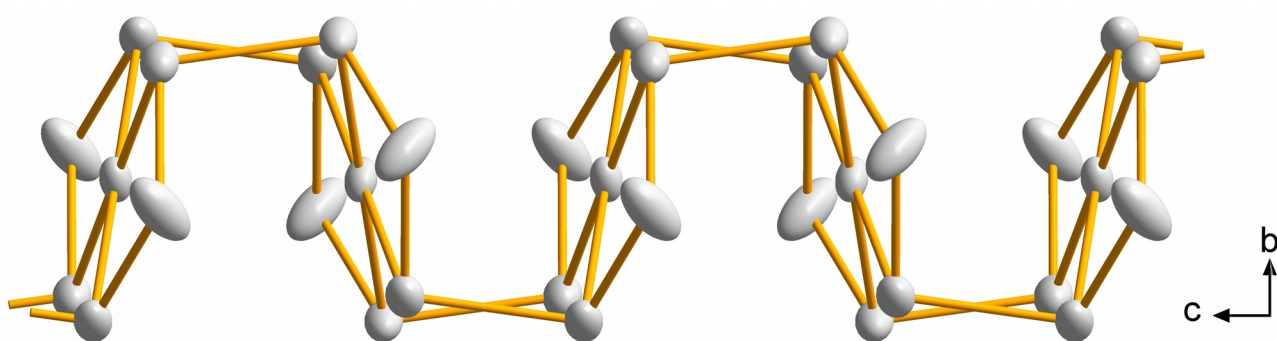


Abbildung 32: Der Te_7^{2+} -Strang in $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei Normaldruck. Die Ellipsoide der Tellur-Atome entsprechen einer 90-prozentigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Denkbar wäre, dass genügend Druck diesen Winkel verkleinert, im besten Falle bis hin zu parallelen Ebenen, zusammen mit einer Annäherung dieser Ebenen. Bei Normaldruck beträgt der durchschnittliche Abstand, entsprechend dem Abstand der mittleren Atome des Strangs knapp 4,0 Å und Modellrechnungen zeigten bereits bei $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$, dass ein äquidistanter Stapel von Tellurpolykationen mit einem Abstand von 3,68 Å eine Änderung der Leitfähigkeit hin zu metallischem Verhalten verursachen könnte. Eine vergleichbare Verkürzung der Elementarzellenachsen wurde bei den Untersuchungen an $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ beobachtet. Daher ist eine Hochdruckmodifikation mit dieser Umwandlung unter Knüpfung neuer Tellur-Tellur-Bindungen bei $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ erwartbar.

Die polykationischen Bänder werden jeweils, wie auch bei den bisherigen Strukturen, von vier Polyanionensträngen umgeben, sowie auch die Anionenstränge von vier Polykationensträngen umgeben sind und die Lücke zwischen zwei polykationischen Bändern von einzelnen Chlorid-Ionen gefüllt wird (Abb. 33).

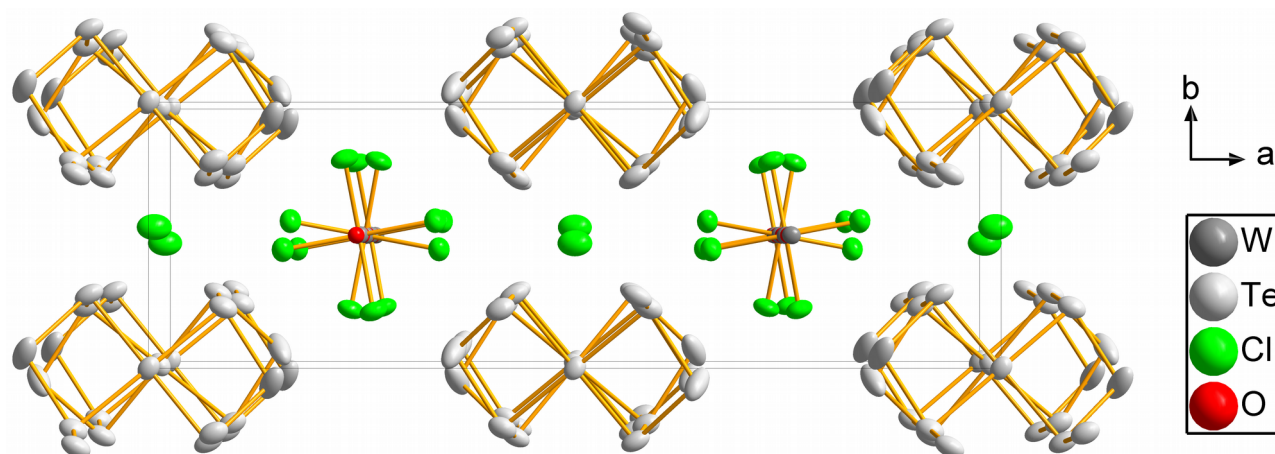


Abbildung 33: Die erweiterte Elementarzelle von $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ mit Blickrichtung entlang der Stränge bei Normaldruck. Die Ellipsoide entsprechen einer 90-prozentigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Faltung dieses Bands erfolgt derart, dass nur eine kleine Komprimierung nötig ist, um die Te_7^{2+} -Einheiten in parallele Ebenen zu bringen, welche sich als endloser Strang durch die Struktur ziehen würden, was wiederum eine Umwandlung vom Halbleiterverhalten zum metallischen Leiter ermöglichen könnte. Der parallel verlaufende Anionenstrang von WOCl_4^- hat sich schon bei $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ als flexibel genug herausgestellt, auf Druckänderungen zu reagieren, indem der lineare Strang sich leicht verkippt. Die Messreihe an $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Kai Ranke durchgeführt^[44].

3.3.2. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 6 kbar

Die Auswertung des Beugungsexperiments bei 6 kbar lieferte keine erfolgreiche Strukturbestimmung, jedoch entsprachen die Gitterkonstanten der gefundenen Elementarzelle mit dem Druck entsprechender Verkleinerung der aus der Normaldruckstruktur bekannten Elementarzelle. Die Normaldruckmodifikation wird somit als stabile Modifikation von Normaldruck bis mindestens 6 kbar angenommen.

3.3.3. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 36 kbar

Auch bei 36 kbar war die Bestimmung der Kristallstruktur aus den Beugungsdaten nicht erfolgreich, allerdings war die aus dem Beugungsexperiment extrahierte Elementarzelle hier in der *b*-Achse verdoppelt und wies eine einseitige Flächenzentrierung auf, welche auch bei dem nächsten Messpunkt bei 49 kbar noch auftrat. Entsprechend sollte $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 36 kbar und 49 kbar in der gleichen Struktur vorliegen.

3.3.4. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 49 kbar

Die Struktur der gefundenen Hochdruckmodifikation konnte durch Röntgenbeugung bei 49 kbar in der Raumgruppe *Cmce* bestimmt werden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Elementarzelle nicht in Standardaufstellung belassen, sondern für gleiche Achsenausrichtungen wie bei Normaldruck in die Raumgruppe *Bmcb* transformiert. In allen drei Strukturfragmenten gibt es im Vergleich zur Normaldruckstruktur bei der Hochdruckstruktur Veränderungen. Der Anionenstrang ist nicht mehr linear, sondern leicht gewinkelt und es liegen durch eine statistische Fehlordnung der Wolframatomte keine polaren Stränge mehr vor. Dieses Verhalten eines WOCl_4^- -Strangs unter Druck wurde auch bereits bei $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ von C. Gieseke beobachtet^[28]. Die Chloridionen liegen weiterhin in den Hohlräumen zwischen den Kationensträngen. Durch die Veränderungen in den Polykationensträngen weichen die Chloridionen noch stärker von einer linearen Anordnung längs der *c*-Achse ab als bei Normaldruck. Die größte Veränderung der Struktur findet im Strang des Polykations statt. Bei Normaldruck besteht der Strang aus näherungsweise planaren Te_7^{2+} -Bizyklen, deren zentrales Atom quadratisch-planar mit Te-Te-Te-Winkeln von $88\text{--}92^\circ$ von vier Telluratomen umgeben ist. Bei 49 kbar verkippen sich die Te_7^{2+} -Fragmente, aus denen der Kationenstrang besteht, in der Art, dass die beiden Vierringe einen neuen dreigliedrigen Ring bilden und die Ebenen durch die einzelnen Vierringe einen Winkel von 29° zueinander ausbilden (Abb. 34). Durch die Annäherung der Vierringe auf der einen Seite auf $3,4 \text{ \AA}$ entfernen sich die Telluratome auf der anderen Seite auf $4,6 \text{ \AA}$, während die Abstände der entsprechenden Atome bei Normaldruck gleich sind. Entsprechend ist auch die quadratisch-planare Koordination des zentralen Telluratoms mit Winkeln zwischen den Telluratomen von 74° , zweimal 91° und 101° stark verzerrt. Die Verbrückungen zum nächsten Te_7^{2+} -Fragment, die den Strang

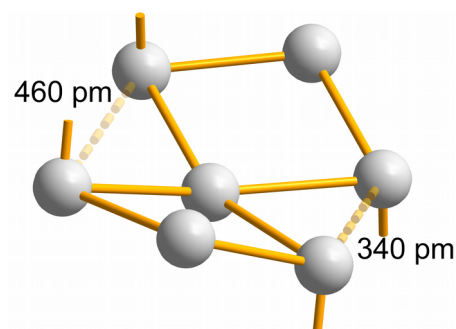


Abbildung 34: Das Te_7^{2+} -Fragment im Kationenstrang in $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 49 kbar.

bilden, sind weiterhin etwa 2,9 Å lang, allerdings haben sich die Abstände der gegenüberliegenden Telluratome von 5,0 auf 4,6 Å reduziert. Wegen der starken Abweichung der Planarität der Te_7^{2+} -Fragmente ist die Angabe eines Ebenenwinkels zueinander uneindeutig (siehe Abb. 35), je nach Wahl der Atome für die Ebene resultieren Winkel von 2° bis 56°. Unter Einbindung aller sieben Telluratome ergibt sich ein Ebenenwinkel von 25°.

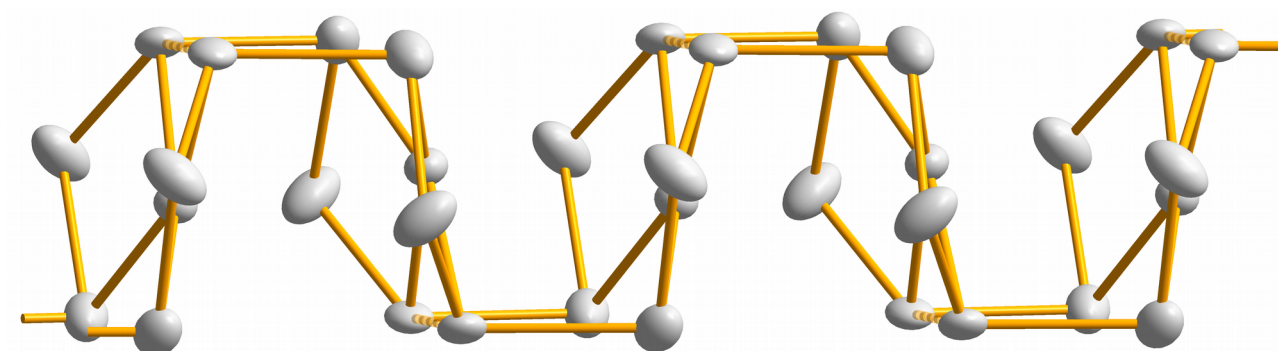


Abbildung 35: Der Te_7^{2+} -Strang in $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 49 kbar. Die Ellipsoide der Tellur-Atome entsprechen einer 90-prozentigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Durch den Strukturwandel der Te_7^{2+} -Fragmente in die Form einer Schale und die Anordnung dieser Schalen in einem Stapel von immer gleich ausgerichteten, aber leicht gegeneinander verkippten Schalen, in Kombination mit der zentrosymmetrischen Raumgruppe, gibt es zwei verschieden ausgerichtete Stränge von Polykationen. Während bei Normaldruck die Stränge nur in a -Richtung alternierend waren, sind nun durch Verdopplung der Elementarzelle mit Einführung der Zentrierung die Stränge sowohl in a - als auch in b -Richtung alternierend ausgerichtet. Während sich also alle Strukturfragmente verändert haben, ist die Anordnung der Strukturfragmente zueinander durch den Druck jedoch kaum verändert (Abb. 36).

Die beiden Raumgruppen $Pcca$ und $Bmcb$ sind über eine Übergruppe-Untergruppe-Beziehung von Typ klassengleich und Index 2 mit der Raumgruppe $Bmem$ verbunden. Somit lässt sich ein Bärnighausen-Stammbaum^[42] aufstellen (Abb. 37). Die Raumgruppe $Bmem$ ist hier nicht nur eine hypothetische Übergruppe, sondern wird auch in der Struktur von $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{I}$ realisiert^[45].

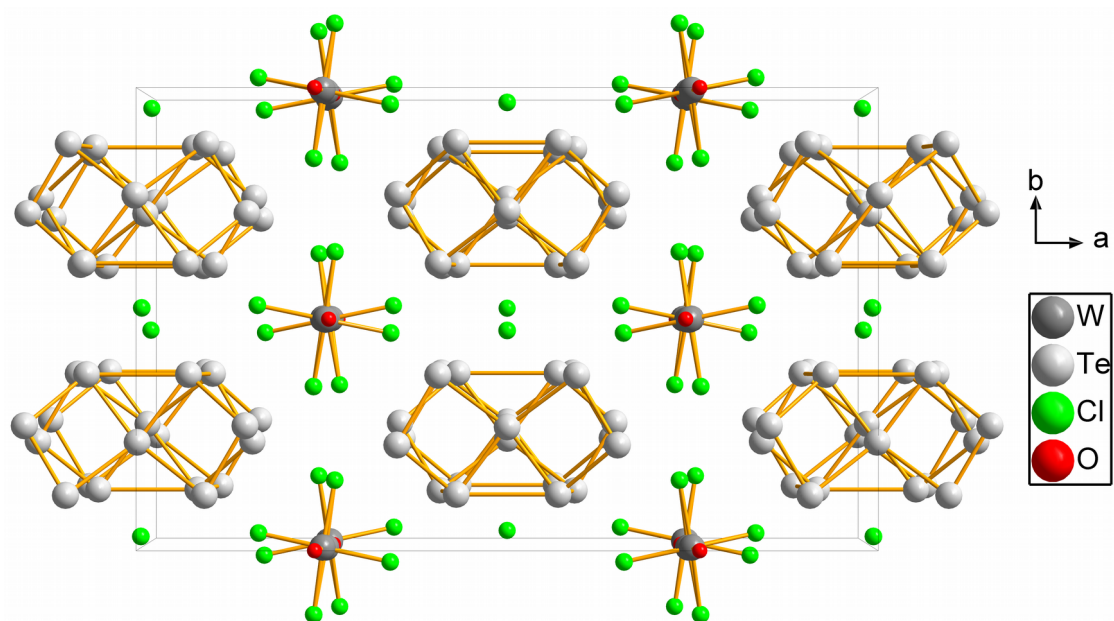


Abbildung 36: Die erweiterte Elementarzelle von $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 49 kbar mit Blickrichtung entlang der Stränge.

Bmcb
 $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$
bei 49 kbar

↑
k2
a, 2b, c

Bmem
 $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{I}$

↓
k2
1/4, 0, -1/4

Pcca
 $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$
bei Normaldruck

W: 16g	Te1: 8f	Te2: 16g	Te3: 16g	Te4: 16g	Cl1: 16g	Cl2: 16g	Cl3: 8f	O: 8d
1	m	1	1	1	1	1	m	2
0,2520	0	0,9311	0,9068	0,8519	0,1594	0,2645	0	0,2405
0,5018	-0,0332	0,7401	0,2585	0,0414	0,4392	0,2051	0,4506	1/2
0,2162	-0,0517	0,0717	0,9453	0,0637	0,2069	0,2398	0,2723	1/2

W: 8i	Te1: 4e	Te2: 16o	Te3: 8j	Cl1: 8m	Cl2: 8m	I: 4g	O: 4b
2	2/m	1	2	m	m	mm2	222
1/4	0	0,9178	0,9178	0,8488	0,1609	0,2315	0
1/2	0	0,7583	0,2417	0	0,4407	0,2283	0,4562
0,2062	0	0,0695	0,9305	0	1/4	1/4	1/4

W: 4e	Te1: 4a	Te2: 8f	Te3: 8f	Te4: 8f	Cl1: 8f	Cl2: 8f	Cl3: 4c	O: 4e
2	-1	1	1	1	1	1	2	2
1/4	0	0,9145	0,9287	0,8575	0,1617	0,2665	0	1/4
1/2	0	0,7724	0,2759	0,0580	0,4462	0,2171	0,4691	1/2
0,2044	0	0,0894	0,9536	0,0903	0,2423	0,2440	1/4	0,4810

Abbildung 37: Bärnighausen-Stammbaum zum Vergleich der Verwandtschaften in der Strukturfamilie $\text{Te}_7(\text{WOX}_4)\text{X}$. Um die Ortskoordinaten der Atome in der Hochdruckform in *Bmcb* mit denen der Normaldruckformen vergleichen zu können, wurden die Koordinaten transformiert. Die ursprünglichen Atomkoordinaten werden erhalten, indem die aufgeführten Werte der oberen Tabelle für y halbiert und um 1/4 vergrößert werden. Diese Werte sind im Anhang einsehbar. Die Referenzwerte der mittleren Tabelle werden durch Addition von 1/4 zu den x- und z-Werten entsprechend der vorliegenden Ursprungsverschiebung erhalten.

3.3.5. $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei etwa 63 kbar

Die weitere Druckerhöhung führte zu einer weiteren Phasenumwandlung, welche in diesem Fall die erhoffte Struktur im Polykation enthält. Es gab bei dieser Strukturbestimmung jedoch einige Komplikationen, weswegen die Ergebnisse weniger sicher sind als bei den anderen aufgeführten Strukturbestimmungen. Normalerweise ist der Druck in der DAC nahezu konstant, nachdem an dieser über einen Tag lang nichts verändert wurde, sodass die Druckbestimmungen vor und nach dem Röntgenbeugungsexperiment üblicherweise um weniger als 1 kbar schwanken. In diesem Fall jedoch betrug der Druck nach Fluoreszenzmethode vor der Messung 67 kbar und danach 61 kbar. Da der Druck sich also deutlich veränderte, während das Beugungsexperiment lief, unterliegen auch die Zellkonstanten einer größeren Ungenauigkeit und es kam vermutlich während des Beugungsexperiments zu einer Phasenumwandlung, sodass im Beugungsbild mehrere Elementarzellen der Verbindung vorliegen. Ein erster Versuch im Rahmen der Bachelorarbeit von Kai Ranke, die Struktur in der orthorhombischen Raumgruppe $Pcmm$ mit den Gitterkonstanten $a = 12,8 \text{ \AA}$, $b = 7,6 \text{ \AA}$, $c = 6,8 \text{ \AA}$ zu bestimmen, führte zu einer erkennbaren Struktur mit allerdings sehr schlechten Gütefaktoren^[44]. Die dieser Elementarzelle zugrunde liegenden Reflexe aus dem Beugungsbild sind jedoch zu großen Teilen so schwach, dass sie in den rekonstruierten Präzessionsaufnahmen praktisch nicht erkennbar sind. Die Wahl einer anderen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 25,58 \text{ \AA}$, $b = 7,56 \text{ \AA}$, $c = 3,42 \text{ \AA}$ und Strukturlösung in der Raumgruppe $P2_1am$ basiert auf deutlich stärkeren Reflexen und verbesserte alle Gütefaktoren deutlich. Auch bei dieser Strukturbestimmung sind jedoch die anisotropen Auslenkungsparameter mehrerer Atome nicht sinnvoll und es gibt fragwürdige Strukturfragmente. Dennoch wird die Struktur im Folgenden vorgestellt.

Erwartungsgemäß enthält auch diese Hochdruckmodifikation einzelne Chloridionen, einen Polykationenstrang aus Te_7^{2+} -Fragmenten und einen anionischen WOCl_4^- -Strang. Allerdings liegen die Chloridionen jetzt ebenso wie die Te_7^{2+} -Fragmente Deckungsgleich in Stapelfolge übereinander, statt alternierend ausgerichtet zu sein. Im Polykationenstrang ist zudem das Te_7^{2+} -Fragment wieder planar, allerdings sind die zwei Vierringe weiterhin so gegeneinander verdreht, dass sich ein Dreiring auf einer Seite bildet (Abstände im Dreiring sind $2,8 \text{ \AA}$, $2,9 \text{ \AA}$ und $3,3 \text{ \AA}$). Das Polykation bildet also nun einen Strang äquidistanter planarer Schichten (siehe Abb. 38) und damit gute Voraussetzungen für eindimensionale metallische Leitfähigkeit.

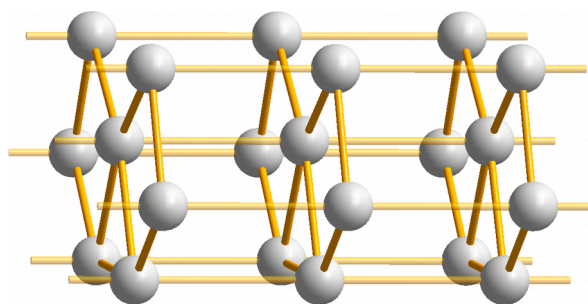


Abbildung 38: Der Te_7^{2+} -Strang in $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei etwa 63 kbar.

Im Polyanionenstrang tritt ebenfalls eine deutliche Veränderung auf: Bei Normaldruck liegen zwei verschieden ausgerichtete lineare polare Stränge mit Polarität entlang der Stränge vor. Bei der ersten gefundenen Hochdruckmodifikation ist diese Polarität durch Fehlordnung der Wolframatom aufgehoben und die Wolfram-Sauerstoff-Wolfram-Winkel nur leicht (14°) von der Linearität verschieden. In der zweiten Hochdruckmodifikation liegt der Anionenstrang wieder ohne Fehlordnung der Wolframatom vor, dafür weichen die Sauerstoffatome in dieser Kette jetzt aber sehr stark von Linearität ab. Die W-O-W-Winkel betragen 109° statt 180° bei Normaldruck bzw. 166° bei 49 kbar und entgegen sonst üblicher O-W-O-Winkel von 180° liegen auch diese bei 109° (Abb. 39). Auch die Wolfram-Chlor-Bindungen weichen deutlich von der Gleichmäßigkeit ab, die bei niedrigeren Drücken vorliegt. Das Chloratom auf der Seite der Sauerstoffatome ist mit $2,7 \text{ \AA}$ deutlich weiter entfernt als das gegenüberliegende mit $2,1 \text{ \AA}$, während die zwei seitlichen mit $2,3 \text{ \AA}$ völlig üblichen Bindungslängen entsprechen. Bei 49 kbar sind alle W-Cl-Bindungen $2,3 \text{ \AA}$ lang, bei Normaldruck $2,35 \text{ \AA}$. Diese starke Abwinklung der Sauerstoffatome als Resultat der starken Annäherung der Wolframatom zueinander ist ungewöhnlich. Bei niedrigeren Drücken war jeweils eine W-O-Bindung mit $1,7$ bzw. $1,6 \text{ \AA}$ deutlich verkürzt, die andere mit $2,1 \text{ \AA}$ deutlich länger, während bei 63 kbar beide $2,1 \text{ \AA}$ lang sind. Bei niedrigeren Drücken liegen alternierend W=O-Doppelbindungen und W-O-Donorbindungen vor, wohingegen bei 63 kbar zwei Einfachbindungen vorzuliegen scheinen. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlich langen Wolfram-Chlor-Bindungen sind sterische Wechselwirkungen der Chlor- und Sauerstoff-Atome sowie der *trans*-Effekt des gegenüberliegenden weiter entfernten Chloratoms.

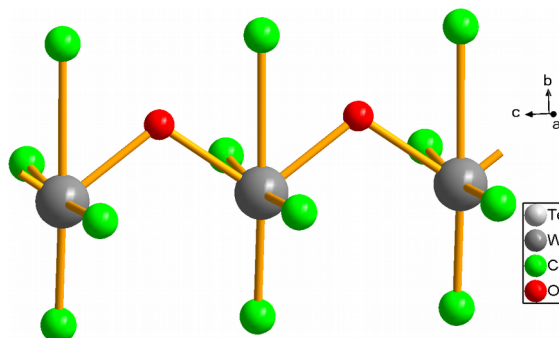


Abbildung 39: Der WOCl_4 -Strang in $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei etwa 63 kbar.

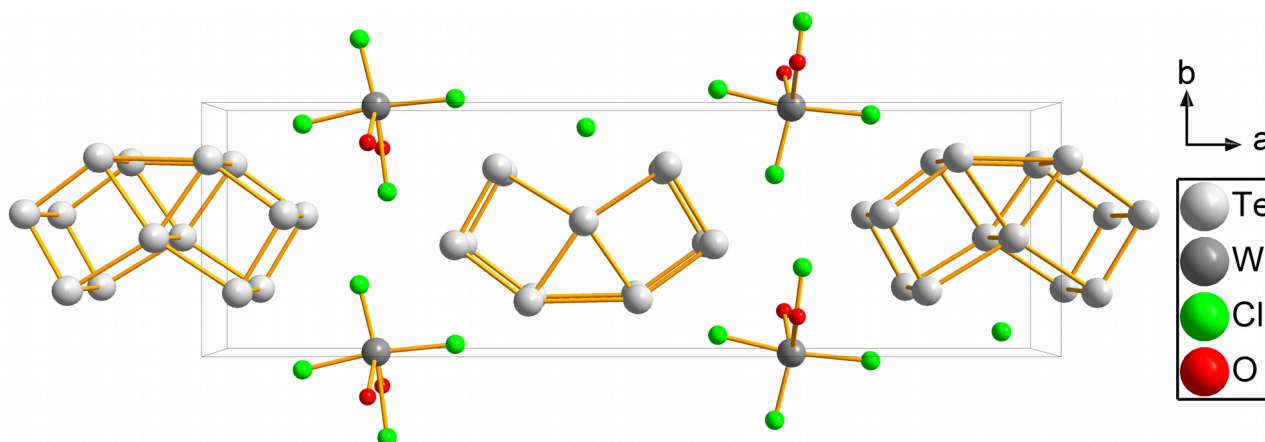


Abbildung 40: Die erweiterte Elementarzelle von $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei etwa 63 kbar mit Blickrichtung entlang der Stränge.

3.4. $\text{Te}_7(\text{WBr}_4)\text{Br}$

Da $\text{Te}_7(\text{WBr}_4)\text{Br}$ und $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei Normaldruck isotyp sind, wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Raphael Wagner^[46] eine Versuchsreihe mit $\text{Te}_7(\text{WBr}_4)\text{Br}$ durchgeführt, um herauszufinden, ob hier ähnliche Phasenumwandlungen auftreten wie bei der chlorhaltigen homologen Verbindung. Die Tabelle 4 enthält die Gitterkonstanten bei Normaldruck und dient als Bezugspunkt zum Vergleich mit den gefundenen Elementarzellen bei höheren Drücken, wenn dort die Strukturbestimmung nicht gelang.

Raumgruppe	<i>Pcca</i>
<i>a</i> -Achse	26,585(7) Å
<i>b</i> -Achse	8,416(2) Å
<i>c</i> -Achse	7,793(3) Å
Zellvolumen	1743,60(91) Å ³
Formeleinheiten	4

Tabelle 4: die Elementarzelle von $\text{Te}_7(\text{WBr}_4)\text{Br}$ bei Normaldruck.

3.4.1. $\text{Te}_7(\text{WBr}_4)\text{Br}$ bei 31,1 kbar

Bei einer Druckerhöhung auf 31,1 kbar wurde die von $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 49 und 36 kbar bekannte Modifikation gefunden. Entsprechend ist die *b*-Achse verdoppelt und alle Achsen druckbedingt leicht verkürzt. Lediglich minimale Änderungen an Winkeln und Bindungslängen liegen vor: Der Polyanionenstrang enthält ebenfalls fehlgeordnete Wolframatome, allerdings ist die Abwinklung der Sauerstoffatome des linearen Polyanionenstrangs bei $\text{Te}_7(\text{WBr}_4)\text{Br}$ bei 31 kbar mit 7° nur halb so groß wie bei $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 49 kbar mit 14°. Die Winkel zwischen den polykationischen Te_7^{2+} -Fragmenten liegen, je nachdem welche Atome betrachtet werden, bei 6° bis 52° mit einem Wert von 26° unter Einbeziehung aller Telluratome, analoge Winkel bei der Vergleichsstruktur betragen 2°, 56° und 25°. Da also strukturell, bis auf kleine Änderungen in Winkeln und durch veränderte Elemente und Druck auch geänderte Bindungslängen, keine großen Unterschiede vorliegen, können diese beiden Modifikationen als isotyp betrachtet werden (Abb. 41, vgl. Abb. 36). Folglich wird auf die detaillierte Strukturbeschreibung ebenso wie auf den ausführlichen Vergleich der Atomkoordinaten und den Bärnighausen-Stammbaum verzichtet (vgl. Kapitel 3.3.4).

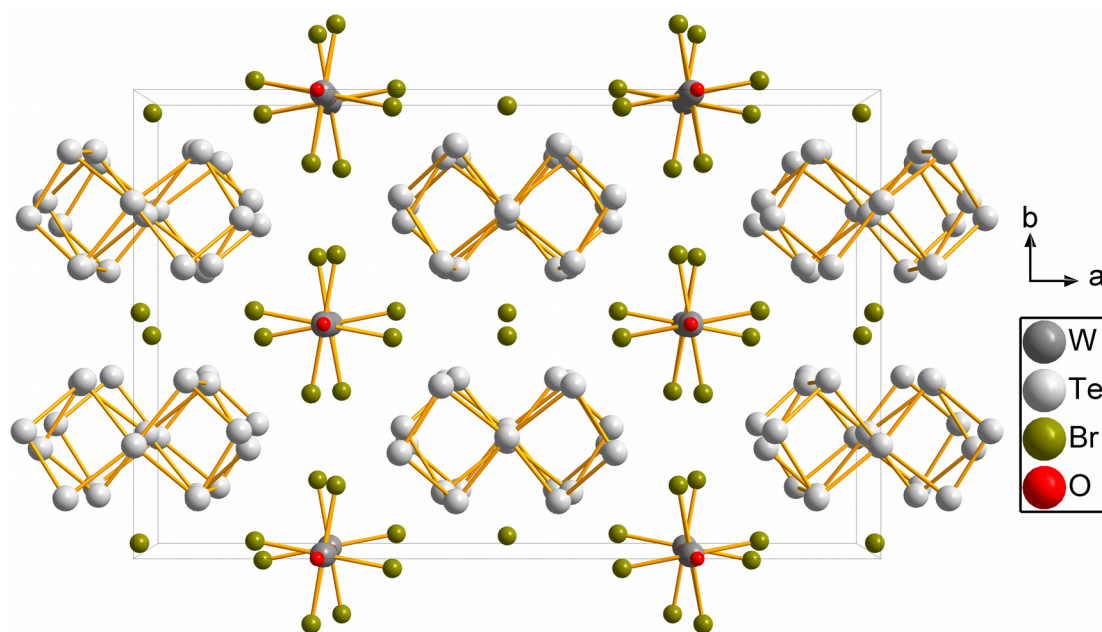


Abbildung 41: Die erweiterte Elementarzelle von $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei 31 kbar mit Blickrichtung entlang der Stränge.

3.4.2. $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei 44,4 kbar

Die Erhöhung des Drucks auf 44,4 kbar führte zu einer deutlichen und bisher nicht beobachteten Veränderung: Der Einkristall verzwilligte sich in zwei etwa gleich große Domänen. Dies konnte anhand der Intensitäten im Beugungsbild abgeschätzt werden. Die monokline Elementarzelle dieses verzwilligten Kristalls wurde mit den Gitterkonstanten $a = 12,39/12,40 \text{ \AA}$, $b = 16,34/16,35 \text{ \AA}$, $c = 7,45/7,45 \text{ \AA}$ und $\beta = 96,27/96,00^\circ$ bestimmt. Leider war eine Strukturlösung nicht erfolgreich, die Elementarzelle kann jedoch zum Vergleich mit den bekannten Strukturen herangezogen werden.

Im Vergleich zu den Niederdruckmodifikationen halbiert sich die a -Achse, die c -Achse bleibt wie gewohnt und die b -Achse entspricht etwa der doppelten im Vergleich zu Normaldruck und damit etwa der b -Achse bei 31 kbar. Während sich die a - und c -Achse jedoch wie üblich durch den Druck leicht verkürzen, verlängert sich die b -Achse. Gründe dafür könnten sein, dass die Verdrehung der Vierringe gegeneinander wieder verringert wird, verschwindet, oder dass die Bromidionen des Anionenstrangs sich linear entlang der b -Achse anordnen.

Kristallsystem	monoklin P
a -Achse	12,40 \AA
b -Achse	16,35 \AA
c -Achse	7,45 \AA
β -Winkel	96,00°
Zellvolumen	1501 \AA^3
Formeleinheiten	4

Tabelle 5: die Elementarzelle von $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei 44,4 kbar.

3.4.3. $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei 60,7 kbar

Bei einem Druck von 60,7 kbar zeigte das Beugungsbild eine Elementarzelle, welche nur in zwei Richtungen definierte Gitterkonstanten aufweist, während die dritte Richtung mehrere ähnliche Reflexabstände zeigt. Vermutlich liegt also eine Modulierung in dieser Richtung vor, die allerdings wegen der DAC-bedingt schlechten Datenlage nicht aufgeklärt werden konnte. Entsprechend dem Auftreten gehäufte Abstände im Beugungsbild werden hier jedoch mögliche Elementarzellen (Tab. 6 und 7) aufgeführt und es wird versucht, einen Bezug zu bekannten Elementarzellen herzustellen.

Kristallsystem	monoklin <i>B</i>	Kristallsystem	monoklin <i>B</i>
<i>a</i> -Achse	23,16 Å	<i>a</i> -Achse	23,21 Å
<i>b</i> -Achse	8,45 Å	<i>b</i> -Achse	8,46 Å
<i>c</i> -Achse	3,68 Å	<i>c</i> -Achse	3,15 Å
γ -Winkel	96,77°	γ -Winkel	96,67°
Zellvolumen	715 Å ³	Zellvolumen	615 Å ³
Formeleinheiten	2	Formeleinheiten	2
Tabelle 6: die große Elementarzelle von $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei 60,7 kbar.		Tabelle 7: die kleine Elementarzelle von $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei 60,7 kbar.	

Auf den ersten Blick entsprechen diese Elementarzellen etwa der Elementarzelle bei Normaldruck, mit halbierte *c*-Achse und durch Druck verringerten Gitterkonstanten. Die *b*-Achse ist für diesen Vergleich jedoch zu lang, was analog zur Argumentation im vorigen Kapitel an einer Ausordnung der Vierringe des Polykations oder des Anionenstrangs oder beider liegen könnte. Diese könnten sich derart anordnen, dass jeweils der größte Abstand, das ist die Diagonale durch Tellur-Vierringe und die Br-W-Br-Bindungen, exakt entlang der *b*-Achse ausgerichtet ist. Die interessanteste Änderung ist jedoch die Halbierung der *c*-Achse, da dies bedeutet, dass in Stapelfolge entlang der Stränge keine verschieden ausgerichteten Fragmente mehr vorliegen können. Entlang der Stränge könnten jetzt die Te_7^{2+} -Fragmente wie auch die WOCl_4 -Einheiten deckungsgleich übereinander liegen. Dies kann bedeuten, dass hier die Umwandlung vom Halbleiter zum eindimensionalen metallischen Leiter erreicht wird.

Da jedoch zwei verschiedene Elementarzellen gefunden wurden, welche sich nur in der Länge der Achse entlang der Stränge unterscheiden, liegt vermutlich eine Modulation vor, bei der ein Teil des ursprünglichen Elementarzelleninhalts der kurzen und ein anderer Teil der längeren Achse im Sinne eines Kompositkristalls folgt. Zudem existieren weitere Satelliten-Reflexe entlang dieser Richtung, was in diesen Fällen üblich ist. Bei vergleichbarem Druck beträgt die Länge der *c*-Achse bei $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ 3,42 Å. Weder für den Anionenstrang noch für den Polykationenstrang scheint eine

so kurze c -Achse im Vergleich mit den bisher bekannten Verbindungen plausibel. Möglicherweise sind es also lediglich die einzelnen Bromidionen, welche hier mehr Freiraum finden, da sich ihre Koordination von unregelmäßigen Anordnungen zu einem Stapel flächenverknüpfter regelmäßiger Prismen verändert. Diese Veränderung wurde auch bei $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ festgestellt, dort allerdings ohne Kompositkristall. Während bei niedrigeren Drücken die Koordinationspolyeder für die freien Chloridionen unregelmäßig sind, sind diese Chloridionen bei 63 kbar pentagonal prismatisch von Tellur umgeben. Falls die vorher genannten Annahmen zur Veränderung im Polykationenstrang von $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ stimmen, dürfte sich die Koordination der Bromidionen von pentagonal-prismatisch zu quaderförmig verändern (Abb. 42).

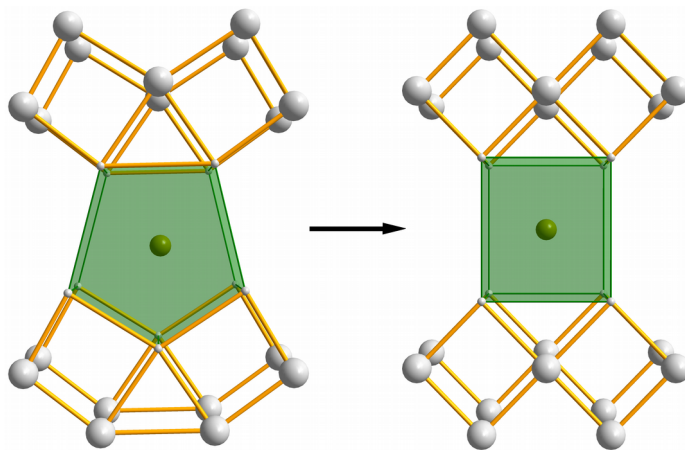


Abbildung 42: Skizze zur Verdeutlichung der spekulierten Veränderungen des Koordinationspolyeders um die Brom-Atome.

Durch diese Verformung wären die Bromidatome dann statt von zehn Tellur-Atomen mit einem Abstand von 3,3 bis 3,5 Å nur von acht Tellur-Atomen mit einem Abstand von 3,5 Å umgeben. Durch diese schwächere Koordination könnten die Bromidionen möglicherweise Zwischengitterplätze belegen, was die verkürzte c -Achse erklären würde. Von diesen Spekulationen abgesehen ist der Grund für die kurze Achse in der modulierten Struktur unklar und muss durch weitere Untersuchungen geklärt werden, genau wie der Grund für das Verkippen der monoklinen Achse von der b - auf die c -Richtung.

Nachdem der Kristall einem Druck von 67 kbar ausgesetzt war, wurde der Druck auf 11,7 kbar verringert und erneut ein Beugungsbild aufgenommen. Dabei wurde wieder die Normaldruckzelle (Tab. 8) mit entsprechenden Auslöschungen gefunden, was zeigt, dass die Phasenumwandlungen hier reversibel sind.

Raumgruppe	$Pcca$
a -Achse	26,15 Å
b -Achse	8,32 Å
c -Achse	7,69 Å
Zellvolumen	1674 Å ³
Formeleinheiten	4

Tabelle 8: die Elementarzelle von $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei 11,7 kbar.

3.5. $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$

$\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ enthält im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Verbindungen keine endlosen Stränge, sondern mit $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ und WCl_6^- vergleichsweise kleine diskrete Polykationen und Komplexanionen^[24]. Die Symmetrie (Wyckoff-Lagen) dieser Ionen liegt bei Normaldruck deutlich unterhalb der theoretisch maximal möglichen Symmetrie. WCl_6^- könnte Oktaedersymmetrie (O_h) aufweisen und für $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ ist eine Spiegelebene mit senkrecht dazu angeordneter zweizähliger Drehachse möglich, was der Punktsymmetrie C_{2h} entspricht. Die Suche nach Hochdruckmodifikationen sollte hier also zeigen, ob die Moleküle allein durch Druck höhere Eigensymmetrie annehmen. Auch diese Messreihe wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Raphael Wagner durchgeführt^[46].

3.5.1. $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ bei Normaldruck

Bei Normaldruck kristallisiert $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ in der Raumgruppe $P2_1/c$, wobei das Polykation $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$, ein Sechsring aus Telluratomen in Sesselkonformation, welcher an zwei gegenüberliegenden Telluratomen an ein Iodatom gebunden ist, auf den Ecken der Elementarzelle sowie auf der Mitte der b - c -Fläche lokalisiert ist und damit auf der Wyckoff-Lage 2a mit der Lagesymmetrie i (Inversionszentrum) liegt. Die nahezu ideal oktaedrischen Komplexanionen WCl_6^- liegen in zwei versetzten Schichten zwischen diesen Schichten der Polykationen auf der allgemeinen Lage ohne Symmetrieelemente. Die Anordnung aller Moleküle in der Elementarzelle ist sehr nah an einer einseitigen A -Flächenzentrierung, jedoch sind die Moleküle leicht gegen die Symmetrieelemente der Elementarzelle verdreht, weswegen diese nicht realisiert wird (Abb. 43).

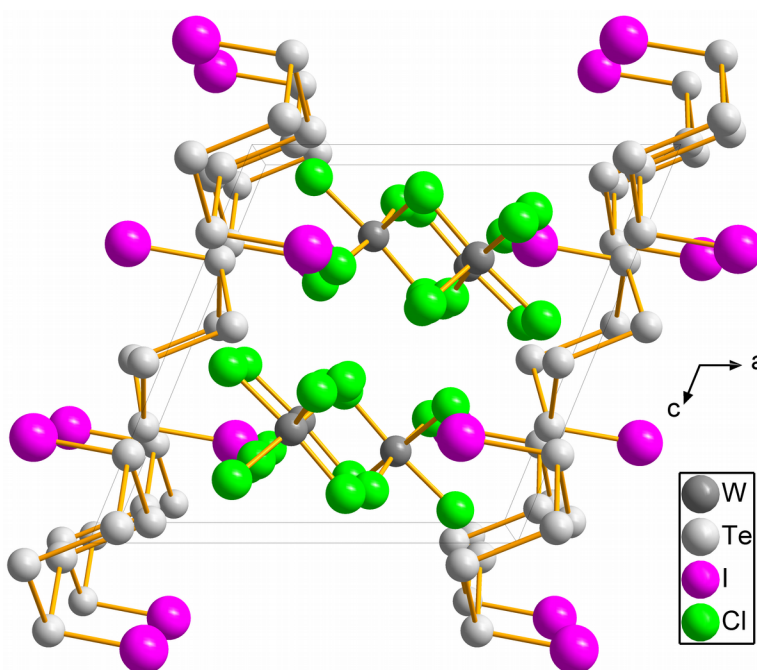


Abbildung 43: die erweiterte Elementarzelle von $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ bei Normaldruck.

3.5.2. $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ bei 8,4 kbar, 44,5 kbar und 68 kbar

Die Erhöhung des Drucks zeigte schon bei 8,4 kbar das Auftreten einer einseitigen Flächenzentrierung durch das Verschwinden der bei Normaldruck vorliegenden Verdrehung der Moleküle (Abb. 44). Die nun vorliegende Modifikation in der Raumgruppe $A2/m$ blieb auch bei allen höheren gemessenen Drücken vorhanden. Lediglich geringe Veränderungen in Bindungslängen und Winkeln traten bei weiterer Druckerhöhung bis 68 kbar auf.

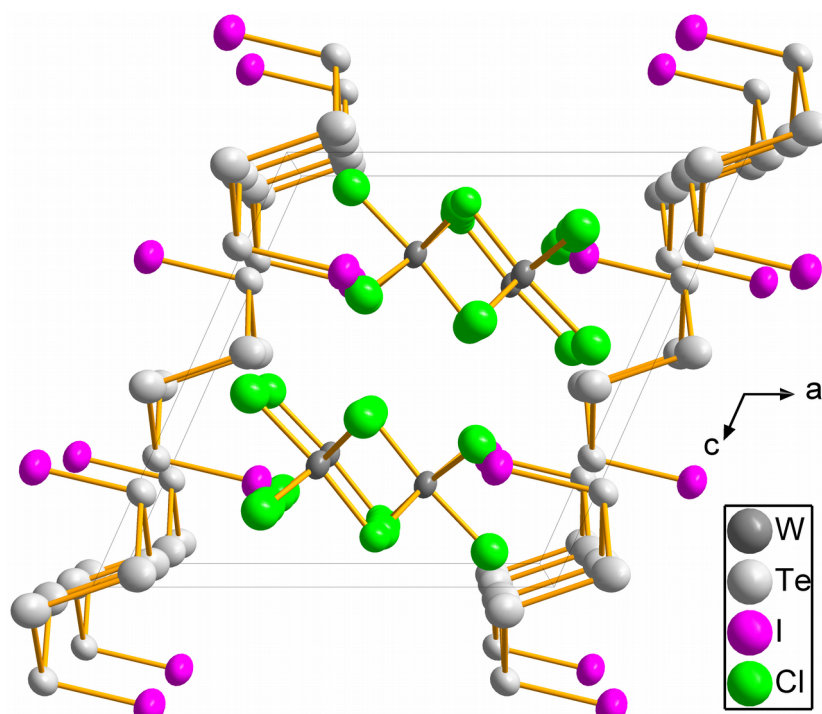


Abbildung 44: die erweiterte Elementarzelle von $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ bei 8,4 kbar. Die Ellipsoide entsprechen einer 90-prozentigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Durch diese neue Modifikation erhöht sich die Symmetrie der Moleküle im Kristall. Das Polykation erreicht seine maximale Punktsymmetrie von C_{2h} , während das Komplexanion auf einer Spiegelebene zum Liegen kommt. Der monokline Winkel, welcher bei Normaldruck 112° beträgt, steigt mit zunehmendem Druck stetig an und erreicht Werte von 114° bei 8 kbar, 116° bei 45 kbar und 117° bei 68 kbar. Stiege der Winkel bei relativer Beibehaltung der übrigen Gitterkonstanten auf 131° , könnte die Elementarzelle orthorhombisch aufgestellt werden, was wiederum dem Oktaeder theoretisch eine Punktlage mmm mit Spiegelebenen in allen drei Richtungen ermöglichen würde. Höhere Symmetrie als orthorhombisch ist mit den Molekülen und ihrer Anordnung allerdings ohne drastische Umordnung nicht realisierbar. Die Symmetrie des Oktaeders nimmt bei zunehmendem Druck trotz sehr ähnlicher Bindungslängen durch Veränderungen in den Winkeln allerdings wieder ab. Zwar führt die Hochdruckmodifikation eine Spiegelebene ein, welche die Symmetrie des

Oktaeders erhöht, doch der Trend geht hier generell bei mehr Druck zu weniger Symmetrie. Eine Quantifizierung der Abweichung von der Oktaedersymmetrie mit dem Programm *Continuous Symmetry Measure* (CSM^[47]) ergab für diese Messreihe folgende Parameter: 9,67 bei Normaldruck, 6,25 bei 8,4 kbar, 14,5 bei 44,5 kbar und 25,6 bei 68 kbar. Zwischen den Raumgruppen der Normaldruck- und Hochdruckform herrscht ein gruppentheoretischer Zusammenhang. $A2/m$ wird in einem klassengleichen Übergang von Index 2 unter Beibehaltung der Zelldimensionen aber unter Verlust der Zellzentrierung nach $P2_1/c$ abgebaut. Daher kann ein Bärnighausen-Stammbaum aufgestellt werden (Abb. 45).

$A2/m$
 \downarrow
 $k2$
 a,b,c
 \downarrow
 $P2_1/c$

W: 4i	Te2: 4i		Te1: 8j	I: 4i	Cl1: 4i	Cl2: 4i	Cl3: 8j		Cl4: 8j		Te ₆ I ₂ ²⁺ : 2a
m	1		m	m	m	m	1		1		2/m
0,6295	0,0946	0,9054	0,9849	0,2393	0,8458	0,4368	0,7055	0,7055	0,5747	0,5747	0
1	0,2019	0,2019	1	0	0	1	0,1535	0,8465	0,8480	0,1520	0
0,2808	0,9592	0,0408	0,2165	0,2749	0,4449	0,1155	0,1813	0,1813	0,3882	0,3882	0

$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$

W: 4e	Te1: 4e	Te2: 4e	Te3: 4e	I: 4e	Cl1: 4e	Cl2: 4e	Cl3: 4e	Cl4: 4e	Cl5: 4e	Cl6: 4e	Te ₆ I ₂ ²⁺ : 2a
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1
0,6359	0,0629	0,8845	0,9903	0,2316	0,8424	0,4479	0,6921	0,7228	0,6092	0,5583	0
0,9940	0,2115	0,1902	0,9927	0,0292	0,0048	0,9809	0,1753	0,8733	0,8151	0,1192	0
0,2849	0,9510	0,0431	0,2204	0,2640	0,4416	0,1242	0,2023	0,1638	0,3808	0,4014	0

Abbildung 45: Bärnighausen-Stammbaum zum Vergleich der Normaldruck- und Hochdruckmodifikation von $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$.

Die folgenden zwei Abbildungen verdeutlichen die Symmetrieänderung im Polykation (Abb. 46 und 47). Das $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Ion bei Normaldruck ist dem Polykation bei hohem Druck sehr ähnlich, jedoch sind die Iodatome ein wenig aus der erst bei höheren Drücken vorhandenen Spiegelebene verschoben. Somit liegt bei Hochdruck C_{2h} -Symmetrie vor, bei Normaldruck aber nur Inversionssymmetrie.

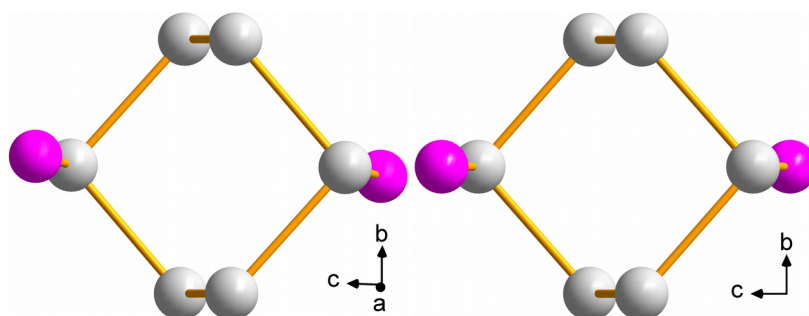


Abbildung 46: $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ in der Normaldruckmodifikation.

Abbildung 47: $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ in der Hochdruckmodifikation.

3.6. $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$

In der Struktur von $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ befindet sich ein ungewöhnliches Strukturmotiv: eine Helix von Selen-Atomen, welche eine annähernd ideale 9_2 -Schraube zeigt, also nach neun Atomen zwei Windungen vollendet. Da das dazugehörige Anion MoOCl_4^- einfach negativ geladen ist und zwei Anionen pro neun Selen-Atome vorhanden sind, müssen sich auf dieser Helix pro neun Selen-Atomen zwei positive Ladungen befinden. Allerdings sind alle Atome dieser Kette zweibindig. Da keine dreibindigen Selen-Atome vorhanden sind, gibt es keine Lokalisierung dieser Ladungen. Bei lokalisierten Doppelbindungen müssten kürzere Bindungen vorliegen, weswegen vermutlich über die Helix delokalisierte oder partielle Doppelbindungen vorliegen. Die Auswirkung von Druck auf diese Verbindung wurde in der Hoffnung durchgeführt, hier neue Erkenntnisse über die Bindungssituation in der Struktur zu bekommen.

3.6.1. $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei Normaldruck

In der Elementarzelle von $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ befinden sich zwei leicht verschiedene polare MoOCl_4^- -Stränge und die Se_9 -Helix. Jedes dieser Struktur motive ist von jeweils vier gegensätzlich geladenen Strängen umgeben. Dies führt zu einer annähernd tetragonalen Elementarzelle, da beide Strukturbausteine in etwa quadratisch bzw. kreisförmig sind. Allerdings ist die Verdrehung der MoOCl_4^- -Moleküle gegeneinander innerhalb der Stränge minimal unterschiedlich und die Anordnung der Stränge bewirkt zudem leichte Abweichungen von tetragonaler Symmetrie, welche sich auch in den Gitterkonstanten a und b bemerkbar machen, welche um etwa 0,1 Å verschieden lang sind. Beide polaren Anionenstränge liegen in der zentrosymmetrischen Elementarzelle folglich in beiden Ausrichtungen vor, es handelt sich trotz polarer Strukturmerkmale also nicht um eine polare Verbindung. Die Anordnung der Stränge zueinander ist in Abb. 48 dargestellt.

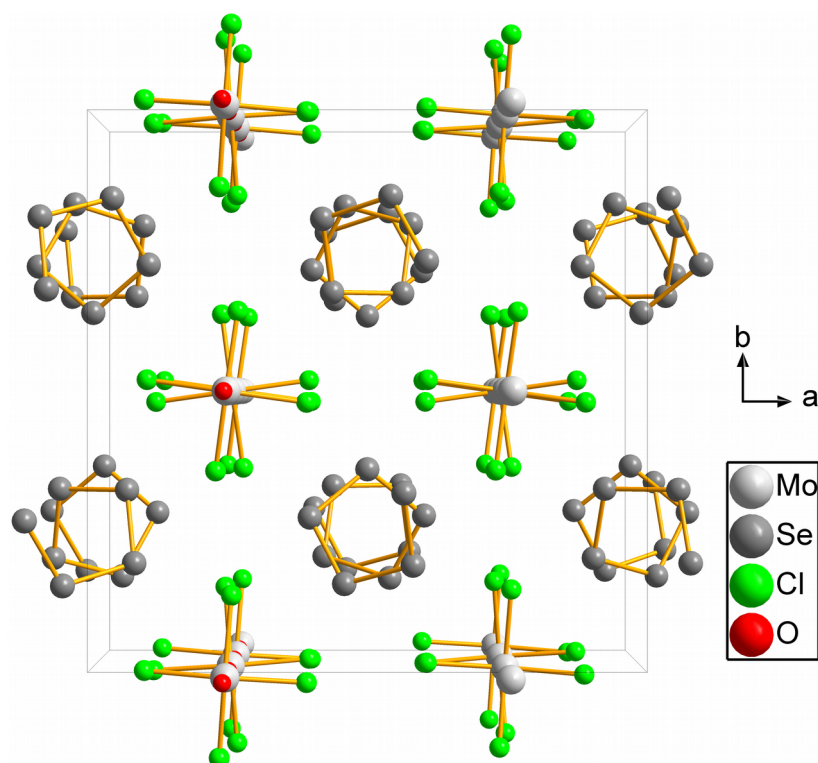


Abbildung 48: die erweiterte Elementarzelle von $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei Normaldruck.

Das primär interessante Strukturmotiv hier ist die Se_9 -Helix. Da eine magnetische Messung der Verbindung Paramagnetismus zeigte, welcher zu Molybdän in der Oxidationsstufe +V passt, müssen pro neun Selenatomen zwei positive Ladungen verteilt werden. Die Atomabstände innerhalb der Kette sind jedoch bei Normaldruck praktisch identisch, sodass sich hier keinerlei Zuordnung treffen lässt.

Zwischen den Windungen der Helix weisen die Atomabstände einen im Vergleich zum Rest deutlich verkürzten Abstand auf, welcher mit 3,26 Å zwar nicht als Bindung interpretiert werden kann, aber zumindest auffällig kurz ist. Alle übrigen Selen-Selen-Abstände zwischen den Windungen der Helix betragen mindestens 3,5 Å. Fraglich ist nun, ob bei Erhöhung des Drucks weitere Abstände signifikant verkürzt werden oder sogar Bindungen zwischen den Windungen der Helix gebildet werden. Abb. 49 zeigt die Seitenansicht auf diese Se_9 -Helix.

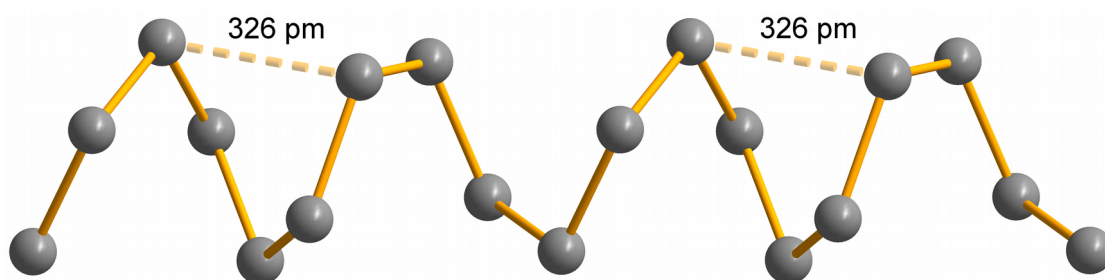


Abbildung 49: der Selenstrang in $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei Normaldruck.

3.6.2. $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei 14,7 kbar

Bei 14,7 kbar zeigt $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ die von Normaldruck bekannte und mit dem Druck entsprechend verkleinerte Elementarzelle. Die Auslöschungen im Beugungsbild sprechen für die Raumgruppe *Pcca*, folglich findet bis 14,7 kbar keine druckinduzierte Phasenumwandlung statt.

3.6.3. $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei 35,2 und 42,5 kbar

Bei 35,2 kbar zeigt der Kristall von $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ eine deutliche Veränderung im Beugungsbild: Die *a*- oder *b*-Achse, die Zuordnung ist bei der pseudotetragonalen Metrik schwierig, verdoppelt sich und die resultierende orthorhombische Elementarzelle weist eine einseitige Flächenzentrierung auf. Zudem wird hier offensichtlich, dass eine Verzwillingung vorliegt, da die gefundene Elementarzelle mit einem 90°-Winkel um die kurze *c*-Achse gedreht ein zweites Mal gefunden wird. Diese Verzwillingung führte schon bei Normaldruck zu Problemen, da sie bei praktisch identischen *a*- und *b*-Gitterkonstanten ein tetragonales Beugungsbild vorspielt und durch Überlagerung von Reflexen die Intensitäten verfälscht, weswegen bei Erstbestimmung der Struktur noch eine tetragonale Struktur angenommen wurde^[19]. Mit der Verdopplung einer dieser Achsen ist das Beugungsbild jedoch nicht mehr anders zu erklären als über eine Verzwillingung. Selbiges Ergebnis wird bei weiterer Druckerhöhung auf 42,5 kbar erhalten. Eine Strukturbestimmung war hier in *Aem2* möglich und zeigte insgesamt strukturell ein sehr ähnliches Bild (Abb. 50). Die Bindungslängen der Selen-Atome im Strang sind praktisch unverändert zur Normaldruckstruktur, obgleich druckbedingt leicht verkürzt. Der bereits bei Normaldruck verkürzte Abstand zwischen den Windungen, welcher wie bei Normaldruck als Bindung angenommen einen Fünfring erzeugt, ist weiterhin der einzige signifikant verkürzte Abstand zwischen den Windungen der Helix. Während die meisten Abstände zweier Selenatome zwischen den Windungen der Helix weiterhin über 3,5 Å lang sind, verkürzt sich ein Abstand bei 42,5 kbar auf knapp 3,1 Å und ein weiterer unter 3,4 Å (siehe Tab. 49 im Anhang). Während die Atomabstände innerhalb des Strangs im Schnitt um 1,6% sinken, sinkt dieser Abstand zwischen den Windungen um 5,3%. Die Erhöhung des Drucks hat auf den Abstand der Windungen also einen größeren Einfluss als auf die Selen-Selen-Bindungslängen in der Helix. Dies war grundsätzlich anzunehmen, da dort mehr "leerer Raum" vorhanden ist, der dem Druck im Gegensatz zu Atombindungen weniger zu widersetzen hat. Die Strukturlösung erlaubte jedoch keine sinnvolle Verfeinerung der Atompositionen und die gefundene Raumgruppe ist aus bisher ungeklärten Gründen azentrisch. Alle beim Versuch der Strukturlösung vorgeschlagenen Raumgruppen waren azentrisch mit einer oder zwei Gleitspiegelebenen. Folglich

ist sie vermutlich noch fehlerhaft. Gesichert erscheint jedoch die vorliegende einseitige Flächenzentrierung, die damit einhergehende Verdopplung der a - oder b -Achse und somit das Vorliegen einer neuen Hochdruckmodifikation.

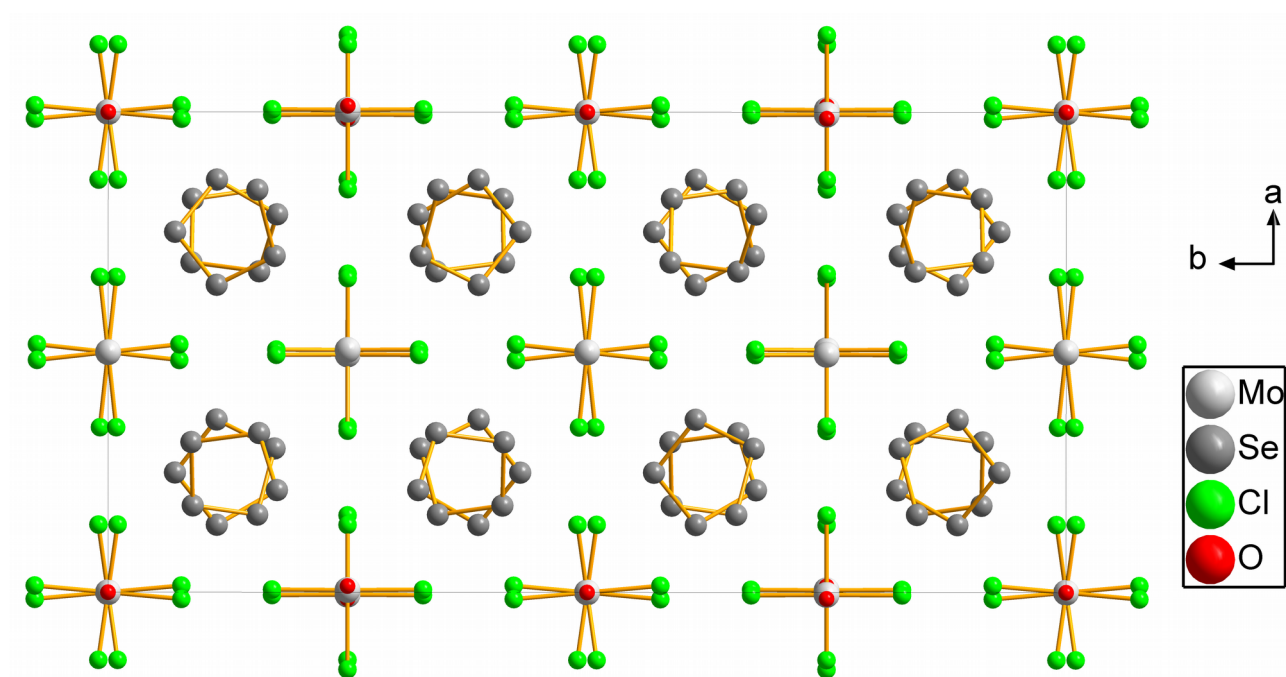


Abbildung 50: die erweiterte Elementarzelle von $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei 42,5 kbar.

3.7. $\text{Te}_8\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$

Eine Messreihe an einem Einkristall von $\text{Te}_8\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$ ergab, dass mit dem Druck lediglich die Elementarzelle schrumpft, sich aber sonst keine auffälligen Änderungen bis 51,9 kbar einstellen.

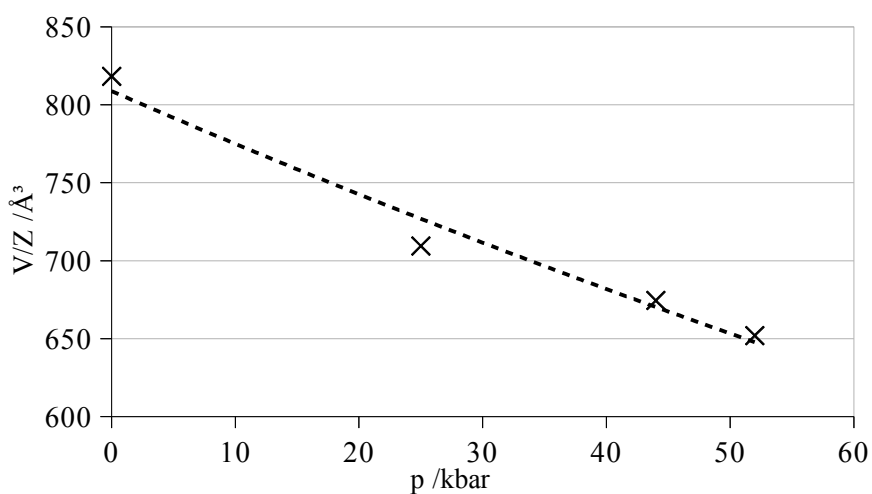


Abbildung 51: Druckabhängigkeit der auf die Anzahl Formeleinheiten normierten Elementarzellenvolumina bei $\text{Te}_8\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$.

3.8. $\text{Te}_6(\text{NbOCl}_4)_2$

Da sich bei $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ eine sehr interessante Phasenumwandlung zeigte, wurde untersucht, ob sich diese Umwandlung auch bei der eng verwandten Struktur von $\text{Te}_6(\text{NbOCl}_4)_2$ zeigt. Die Anordnung der Atome ist bei beiden Strukturen sehr ähnlich: in beiden Fällen liegen parallele Stränge von Te_6^{2+} und MOCl_4^- vor ($M = \text{W/Nb}$), kleine Änderungen in den Anordnungen dieser Ketten sorgen lediglich für unterschiedliche Symmetrie in den Normaldruckmodifikationen. Die Struktur von $\text{Te}_6(\text{NbOCl}_4)_2$ kristallisiert bei Normaldruck triklin, während $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ monoklin kristallisiert.

Mehrfach wiederholte Versuche, $\text{Te}_6(\text{NbOCl}_4)_2$ in der Diamantstempelpresse unter Druck zu messen führten jedoch immer wieder zum selben Problem: Sobald auch nur leichter Druck (niedrigster bestimmter Druck in der DAC hierbei war 1,1 kbar) angelegt wurde, waren keine Kristalle mehr in der DAC aufzufinden. Vermutlich findet also schon bei für eine DAC sehr niedrigen Drücken unterhalb von 1 kbar eine druckinduzierte Phasenumwandlung statt, welche keine Einkristall-Einkristall-Umwandlung ist und durch einen Volumensprung Einkristalle zu mikrokristallinem Pulver zerspringen lässt.

3.9. $\text{Te}_8(\text{NbOCl}_4)_2$

Eine Messung eines Kristalls von $\text{Te}_8(\text{NbOCl}_4)_2$ bei etwa 1 kbar zeigte die literaturbekannte Elementarzelle und der Versuch einer Strukturlösung zeigte als Strukturmotiv die aus der Literatur bekannte Struktur^[40]. Die Erhöhung des Drucks in der DAC führte zum Verschwinden des eingesetzten Einkristalls, sodass dieser nicht mehr optisch lokalisierbar war und im Beugungsbild keine entsprechenden Reflexe auftauchten. Wenn hier eine stabile Hochdruckmodifikation existiert, müsste diese also direkt bei höheren Drücken synthetisiert werden, da durch äußeren Druck keine Phasenumwandlung unter Erhalt des Kristalls bewirkt wird.

3.10. Kompressionsmoduln

Der Kompressionsmodul beschreibt, wie stark sich eine Substanz der Kompression durch Druck widersetzt. Er wird angegeben als Druck, bei dem – für den angenommenen linearen Verlauf – ein Stoff durch Druckeinwirkung kein Volumen mehr hat. Für Gase ist er also klein (~ 1 bar), für Flüssigkeiten höher (~ 10 kbar für Ethanol und Aceton, ~ 20 kbar für Wasser und ~ 300 kbar für Quecksilber). Feststoffe nehmen die höchsten Werte an (von ~ 20 bis 100 für Alkalimetalle über 350-550 für Gläser bis zu knapp 5000 kbar für aggregierte Diamantnanostäbchen). Die inkompressibelste bekannte Form der Materie stellen Neutronensterne dar, bei denen die Kompressionsmoduln etwa 20 Größenordnungen höher als bei Diamant sind^[48].

Kompressionsmoduln steigen mit dem Druck an, sodass sich jeder Stoff mit Druck gegen unendlich der Neutronensternmaterie annähert und nicht im Nullvolumen endet. Hierbei ist eine kontinuierliche Steigerung des Kompressionsmoduls mit dem Druck zu erwarten, jedoch macht der Kompressionsmodul bei Phasenänderungen meist einen Sprung und ist diskontinuierlich. Genau genommen müsste zur Berechnung des Kompressionsmoduls eine Tangente an die Kurve des Verlaufs von Volumen gegen Druck angelegt werden und die Nullstelle dieser Tangente bestimmt werden. Mit nur bis zu fünf Messpunkten, zwischen denen zudem mehrfach Phasenumwandlungen auftreten, ist dieses Verfahren bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen jedoch nicht gut durchführbar. Daher wurden die Kompressionsmoduln hier über Sekanten berechnet. Das wiederum erlaubt zwar, grobe Werte zu erhalten, jedoch entsprechen diese Werte dann eher dem Mittelwert der Druckpunkte und liegen eventuell ein wenig zu hoch, da es Sekanten und keine Tangenten sind.

Die erhaltenen Werte sollten im Bereich normaler Festkörper (s.o.) liegen und bei Phasenumwandlungen erniedrigte Werte aufweisen. Die Auswertung zeigt, dass zwar sämtliche bestimmten Werte im für Festkörper normalen Bereich liegen, jedoch treten teilweise unplausibel große Schwankungen der Werte auf.

Bei $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ (Tab. 9) entsprechen der erste und dritte Sprung etwa den Erwartungen, der zweite ist deutlich zu hoch und der vierte zu niedrig im Vergleich zum dritten. Die zugehörige Auftragung wurde bereits in Kapitel 3.1. gezeigt (Abb. 24).

Druck	Raumgruppe	V/Z / \AA^3	K / kbar
Normaldruck	$P2_1/c$	515	
27,1 kbar	unklar	443	166,73
35,8 kbar	unklar	438	762,12
45,4 kbar	$Pbmm$	427	372,65
55,3 kbar	$Pbmm$	408	212,59

Tabelle 9: Kompressionsmoduln (K) von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei den gemessenen Drücken.

Auch bei $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ (Tab. 10) tritt zunächst ein ungewöhnlich hoher Wert auf, bevor die Werte kontinuierlich steigen. Das liegt vermutlich daran, dass die ersten Messpunkte sehr nah zusammen liegen und damit Schwankungen oder Ungenauigkeiten in der Zellbestimmung hier stärker ins Gewicht fallen.

Druck	Raumgruppe	V/Z /Å ³	K /kbar
Normaldruck	<i>I4₁/a</i>	495,1	
0,8 kbar	<i>"P4/m"</i>	494,2	438,74
1,7 kbar	<i>"P4/m"</i>	491,4	157,95
28,0 kbar	<i>"P4/m"</i>	459,8	382,68
40,2 kbar	<i>"P4/m"</i>	450,0	560,20

Tabelle 10: Kompressionsmoduln (K) von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ bei den gemessenen Drücken.

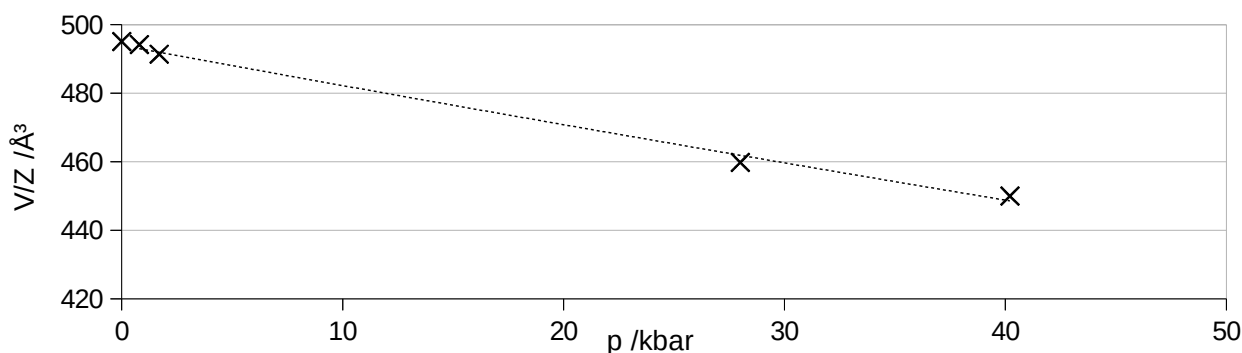


Abbildung 52: Druckabhängigkeit der auf die Anzahl Formeleinheiten normierten Elementarzellenvolumina bei $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$.

Die Kompressionsmoduln von $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ (Tab. 11) entsprechen den Erwartungen. Bei Phasenumwandlungen sind die Moduln jeweils deutlich reduziert und der folgende Wert ist höher.

Druck	Raumgruppe	V/Z /Å ³	K /kbar
Normaldruck	<i>Pcca</i>	408,7	
6 kbar	<i>Pcca</i>	401,1	316,20
36 kbar	<i>Bmcb</i>	362,3	280,14
49 kbar	<i>Bmcb</i>	353,5	521,03
63 kbar	<i>P2₁am</i>	330,9	204,50

Tabelle 11: Kompressionsmoduln (K) von $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei den gemessenen Drücken.

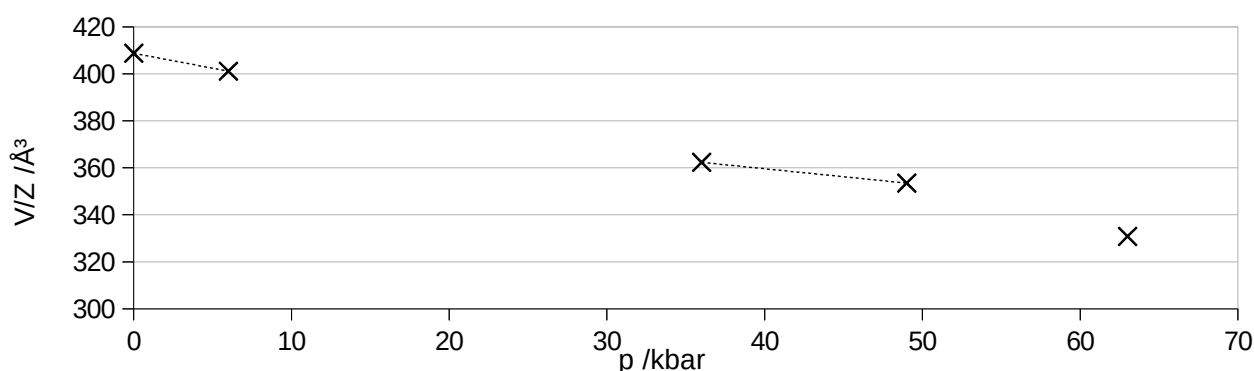


Abbildung 53: Druckabhängigkeit der auf die Anzahl Formeleinheiten normierten Elementarzellenvolumina bei $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$.

Bei $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ wurden zu viele Phasenumwandlungen gefunden, um mit den wenigen Messpunkten sinnvolle Aussagen über die relativen Unterschiede machen zu können (Tab. 12).

Druck	Raumgruppe	V/Z /Å ³	K /kbar
Normaldruck	<i>Pcca</i>	435,9	
11,7 kbar	<i>Pcca</i>	418,5	281,38
31,1 kbar	<i>Bmcb</i>	395,4	331,31
44,4 kbar	unklar, monoklin <i>P</i>	375,0	245,09
60,7 kbar	unklar, monoklin <i>B</i>	357,5	332,99

Tabelle 12: Kompressionsmoduln (K) von $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei den gemessenen Drücken.

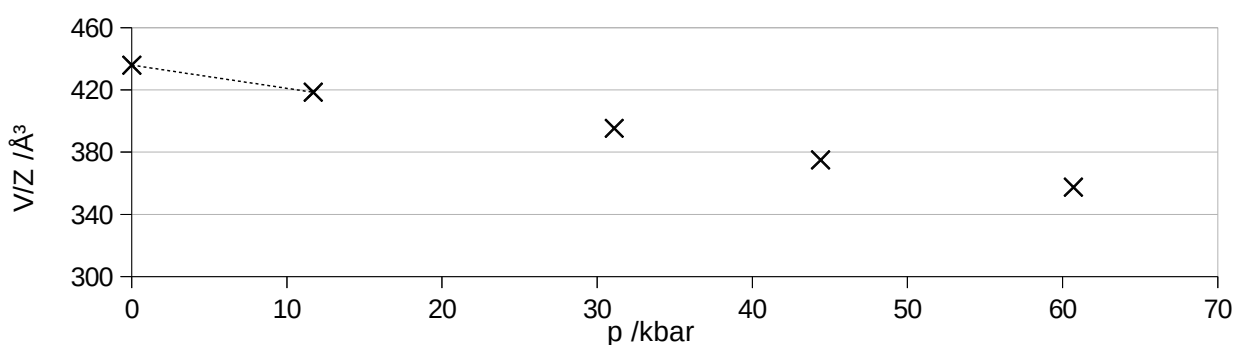


Abbildung 54: Druckabhängigkeit der auf die Anzahl Formeleinheiten normierten Elementarzellenvolumina bei $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$.

Auch bei $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ folgen die Kompressionsmoduln dem erwarteten Verlauf (Tab. 13).

Druck	Raumgruppe	V/Z /Å ³	K /kbar
Normaldruck	<i>P2₁/c</i>	655,1	
8,4 kbar	<i>A2/m</i>	627,6	191,67
44,5 kbar	<i>A2/m</i>	554,0	271,92
68 kbar	<i>A2/m</i>	520,4	363,39

Tabelle 13: Kompressionsmoduln (K) von $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ bei den gemessenen Drücken.

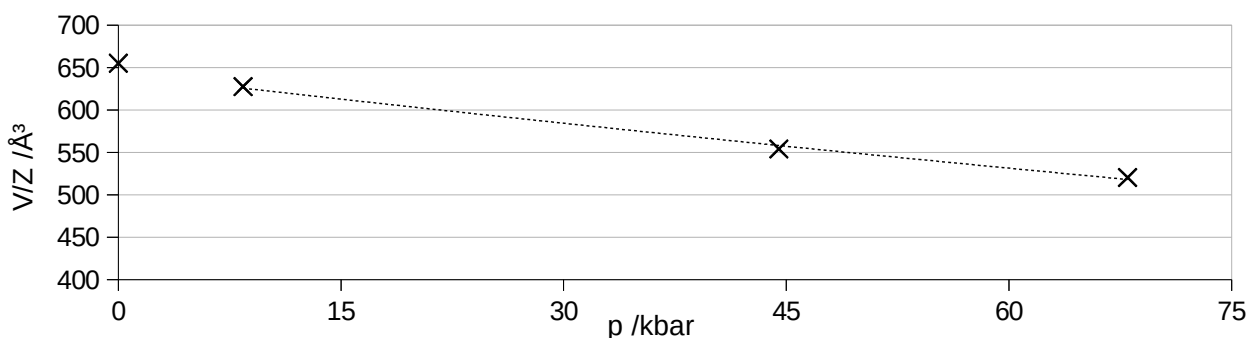


Abbildung 55: Druckabhängigkeit der auf die Anzahl Formeleinheiten normierten Elementarzellenvolumina bei $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$.

In der Messreihe von $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ sind alle Moduln sehr ähnlich, aber mit einem "falschen" Sprung (Tab. 14). Das liegt am großen Abstand der Messpunkte und der geringen strukturellen Änderung beim Phasenübergang. Bei mehr Messpunkten wäre der Verlauf vermutlich den Erwartungen entsprechend.

Druck	Raumgruppe	V/Z /Å ³	K /kbar
Normaldruck	<i>Pcca</i>	523,6	
14,7 kbar	<i>Pcca</i>	496,5	269,65
35,2 kbar	<i>Aem2</i>	466,1	314,59
42,5 kbar	<i>Aem2</i>	454,9	295,16

Tabelle 14: Kompressionsmoduln (K) von $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei den gemessenen Drücken.

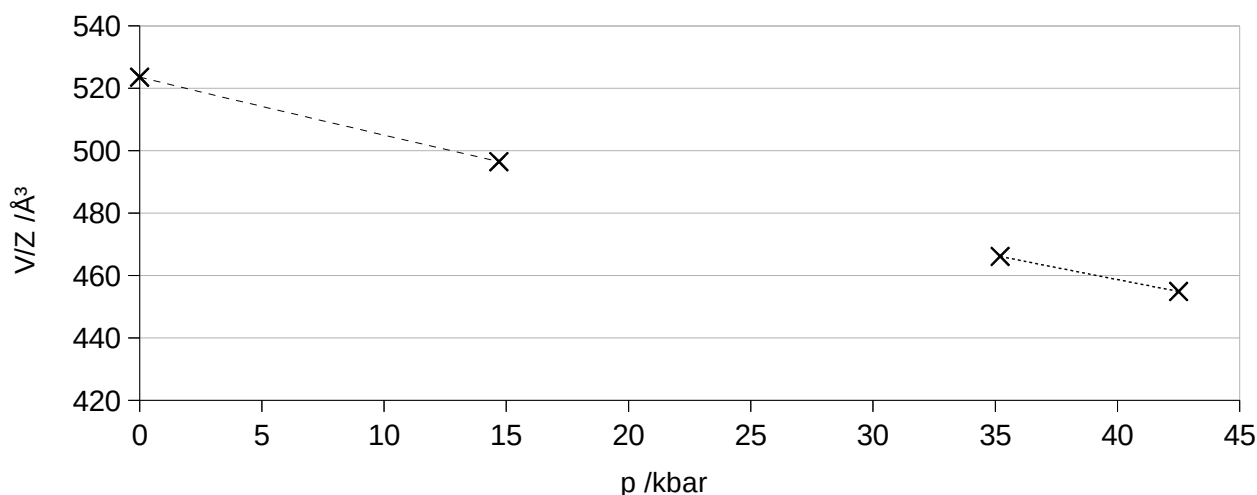


Abbildung 56: Druckabhängigkeit der auf die Anzahl Formeleinheiten normierten Elementarzellenvolumina bei $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$.

Bei $\text{Te}_8\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$ liegt erneut ein ungewöhnlicher Sprung vor (Tab. 15). Hier ist der zweite Messpunkt das Problem, welcher für seinen Druck ein etwa um 20 Å³ zu kleines Volumen aufweist. Die Messreihe war allerdings auch reichlich anspruchsvoll in der

Druck	Raumgruppe	V/Z /Å ³	K /kbar
Normaldruck	<i>P2₁2₁2₁</i>	818,3	
25 kbar	<i>P2₁2₁2₁</i>	709,5	163,00
44 kbar	<i>P2₁2₁2₁</i>	674,5	366,68
52 kbar	<i>P2₁2₁2₁</i>	652,0	231,82

Tabelle 15: Kompressionsmoduln (K) von $\text{Te}_8(\text{Bi}_4\text{Cl}_{14})$ bei den gemessenen Drücken.

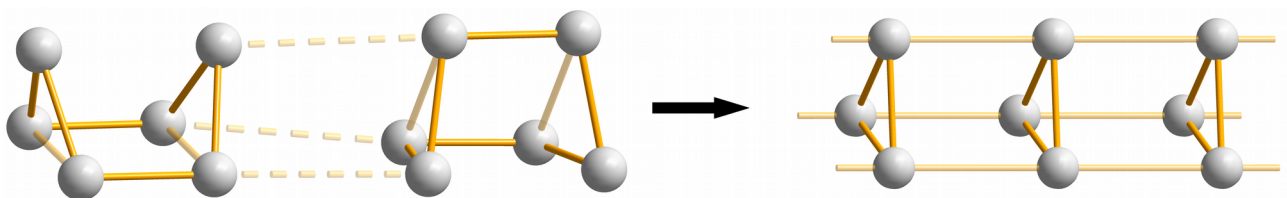
Auswertung, da im Beugungsbild neben den üblichen DAC-Problematiken auch mindestens vier Zwillingsdomänen oder verschiedene Kristallfragmente erkennbar waren. Da zudem das Augenmerk nicht auf die absoluten Gitterkonstanten gerichtet war, sondern auf die Suche nach Phasenumwandlungen und daher Veränderungen der relativen Gitterkonstanten, ist diese Abweichung von etwa 3% hier vermutlich auf Fehler in der Auswertung oder Druckbestimmung zurückzuführen. Die entsprechende Auftragung wurde bereits in Kapitel 3.7. gezeigt (Abb. 51).

4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war, die strukturellen Umwandlungen von Chalkogenpolykationen führenden Festkörpern unter dem Einfluss von hohem Druck zu studieren. Das Augenmerk lag dabei auf den Umwandlungen der Tellur- und Selenteilstrukturen. Zur Untersuchung ausgewählt wurden solche bekannten Substanzen, bei denen sich durch relativ geringe Verschiebungen der Ortskoordinaten der Tellur- und Selen-Atome eine höhersymmetrische und höherkoordinierte Teilstruktur ergeben könnte.

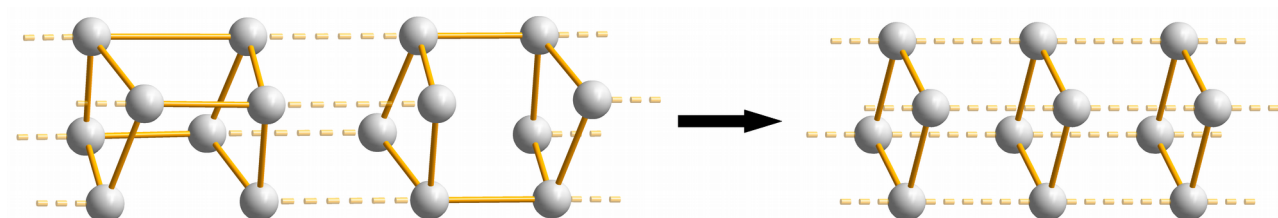
Einkristalle der zu untersuchenden Substanzen in geeigneter Größe von etwa 0,1 mm wurden nach Literaturvorschriften über Gasphasentransportreaktionen hergestellt. Die Kristalle wurden in einer Diamantstempelpresse hydrostatischem Druck ausgesetzt. Als druckübertragendes Medium, welches mit den halogenhaltigen Kristallen nicht unter hydrolytischer Zersetzung reagiert, bewährte sich ein Gemisch aus Pentan/Isopentan. Dieses Gemisch bleibt bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von etwa 65 kbar flüssig, was die Obergrenze der durchgeführten Druckversuche darstellte. Durch die geringen zu erwartenden Atomverschiebungen sollten Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlungen möglich sein und so die Strukturen von Hochdruckphasen bestimmbar sein.

Von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ war eine solche Umwandlung bereits bekannt. Bei einer erneuten Untersuchung gelang es, die Ergebnisse von C. Gieseke zu bestätigen, den Druckbereich der Umwandlung genauer zu bestimmen und die Vermutung der metallischen Leitfähigkeit der Hochdruckmodifikation mit einer theoretischen Rechnung zu stützen. Die diskreten, wannenförmigen Te_6^{2+} -Ionen der Normaldruckmodifikation liegen oberhalb von 45 kbar als unendlicher Stapel von äquidistanten Te_3^+ -Dreiringen vor. Leitfähigkeitsmessungen unter Druck und bei verschiedenen Temperaturen zeigen allerdings, dass die Substanz unter allen untersuchten Bedingungen ein Halbleiter ist.

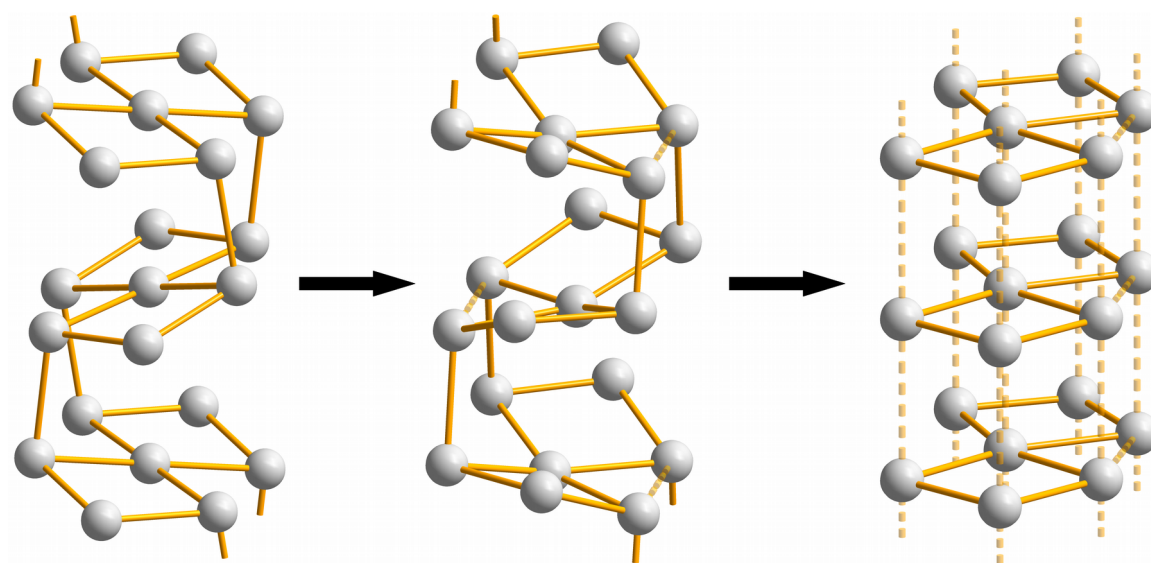


Bei $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ wurde unter Druckeinwirkung festgestellt, dass bestimmte, bei Normaldruck bereits schwache Reflexe mit steigendem Druck allmählich und zunehmend schwächer werden und somit eine Verkleinerung der Elementarzelle begleiten, wobei die Gitterkonstanten a und b halbiert

werden und c geviertelt wird. Unter Druckeinwirkung verschwindet dabei die bei Normaldruck vorhandene Innenzentrierung. Obwohl sich die stark verkleinerte Hochdruck-Elementarzelle bereits bei Normaldruck andeutet, konnte sie im vorgegebenen Druckbereich nicht vollständig erreicht werden, denn die schwachen Reflexe größerer Elementarzellen waren im Beugungsbild immer noch vorhanden. Die diskreten Te_8^{4+} -Ionen ordnen sich, sobald diese kleine Elementarzelle erreicht wird, zu äquidistanten Stapeln von Te_4^{2+} -Ionen um.



$\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ enthält als ein Vertreter der Substanzfamilie $\text{Te}_7[\text{MOX}_4]\text{X}'$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Nb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) das eindimensionale, gefaltete Band des $(\text{Te}_7^{2+})_n$ -Ions. Während bei 6 kbar noch, abgesehen von leichtem Schrumpfen der Elementarzelle, keine Änderung bemerkbar war, trat ab 36 kbar eine einseitig flächenzentrierte, verdoppelte Elementarzelle auf, welche bis 49 kbar vorlag. In dieser Hochdruckphase wird ein deformiertes Band aus Tellur-Atomen gefunden. Dabei sind die vormals ebenen Te_7 -Einheiten zu einer flachen Schale gefaltet. Dennoch bleibt die Normaldruckstruktur im Wesentlichen erhalten. Eine weitere Erhöhung des Drucks auf 63 kbar führte zu der erwarteten Hochdruckphase mit äquidistanten Te_7^{2+} -Polykationen und einer deutlich kleineren Elementarzelle mit nur noch zwei Formeleinheiten pro Zelle. Die Strukturlösung gelang hier nicht mit zufriedenstellender Genauigkeit, da die Phasenumwandlung vermutlich über einen gewissen Druckbereich verläuft und noch nicht abgeschlossen war.



Die Suche nach Hochdruckmodifikationen bei $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$, welches bei Normaldruck isotyp zu $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ ist und bis 12 kbar in dieser Modifikation verbleibt, führte zunächst bei 31 kbar zu derselben Hochdruckphase-I wie dort, allerdings wandelte sich $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei weiterer Druckerhöhung auf 44 kbar nicht in die von $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ eingenommene Hochdruckmodifikation-II mit äquidistanten Stapeln planarer Te_7 -Einheiten um, sondern wechselte zu einer monoklinen Elementarzelle, die bei weiterer Erhöhung des Drucks auf 61 kbar zusätzlich zentriert und moduliert ist. Es gelang nicht, diese monoklinen Strukturen aufzuklären. Bei $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ konnte gezeigt werden, dass nach Rücknahme des Drucks auf den Kristall die Normaldruck-Elementarzelle wieder gefunden wird. Die Phasenübergänge sind daher reversibel.

$\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ enthält das näherungsweise würfelförmige $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Ion. Durch den vergleichsweise geringen Druck von 8 kbar wird eine Phasenumwandlung von $P2_1/c$ nach $A2/m$ induziert. Diese Hochdruckphase bleibt bis zu einem Druck von 68 kbar erhalten. Die Elementarzelle und die Anordnung der Moleküle bleiben bei der Phasenumwandlung nahezu erhalten, die Moleküle nehmen aber in der Elementarzelle der Hochdruckform Positionen mit höherer Lagesymmetrie ein.

$\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ enthält ein helixartiges $(\text{Se}_9^{2+})_n$ -Polykation, das mit nur zweibindigen Se-Atomen vom Zintl-Klemm-Konzept abweicht. Es zeigte sich oberhalb von 35 kbar eine Phasenumwandlung, welche lediglich eine Zentrierung einführt, aber an den Strukturbausteinen kaum Veränderungen bewirkt. Eine leichte Verkürzung des Abstands zweier Selen-Atome zwischen den Windungen der Helix deutet hier die Signifikanz der sekundären Selen-Selen-Bindungen zum Verständnis der Bindungssituation und Ladungsverteilung an.

Bei $\text{Te}_8\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}$ wurden bis 52 kbar keine Phasenumwandlungen gefunden.

Untersuchungen an $\text{Te}_6(\text{NbOCl}_4)_2$ und $\text{Te}_8(\text{NbOCl}_4)_2$ legten nahe, dass Kristalle dieser Verbindungen bei Druckeinwirkung zerstört werden, es also zwar vermutlich Hochdruckphasen gibt, diese aber keiner Einkristall-Einkristall-Umwandlung unterliegen.

Aus den sich mit steigendem Druck verkleinernden Elementarzellen der untersuchten Verbindungen konnten näherungsweise die Kompressionsmoduln bestimmt werden. Die Moduln lagen bei für Festkörperverbindungen plausiblen Werten, wenngleich teilweise starke Schwankungen, bedingt durch multiple Phasenumwandlungen, auftraten.

5. Literaturverzeichnis

- [1] A. Falenty, T. C. Hansen, W. F. Kuhs, *Nature*, **2014**, 516, 231-233.
- [2] M. Takumi, T. Masamitsu, K. Nagata, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, 14, 10609-10613.
- [3] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura, *Solid State Commun.*, **1992**, 84 (8), 803-808.
- [4] C. Hejny, S. Falconi, L. F. Lundegaard, M. I. McMahon, *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, 174119.
- [5] C. Graf, A. Assoud, O. Mayasree, H. Kleinke, *Molecules*, **2009**, 14, 3115-3131.
- [6] O. Kysliak, M. Marcus T. Bredow, J. Beck, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 8327-8333.
- [7] M. E. Weeks, *J. Chem. Educ.*, **1935**, 12 (9), 403-409.
- [8] J. Barr, R. J. Gillespie, R. Kapoor, G. P. Pez, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90 (24), 6855-6856.
- [9] A. Fischer, A. Stankowski, J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 2542-2548.
- [10] J. Beck, G. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2559-2561.
- [11] J. Beck, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 1149-1151.
- [12] G. W. Drake, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1740-1742.
- [13] C. Feldmann, D. Freudenmann, *Acta Cryst. C*, **2012**, 68 (10), i68-i70.
- [14] J. Beck, A. Stankowski, *Z. Naturforsch. B*, **2001**, 56, 453-457.
- [15] A. Fischer, J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 369-372.
- [16] J. Beck, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 301-302.
- [17] A. Baumann, J. Beck, T. Hilbert, *Z. Naturforsch. B*, **1999**, 54, 1253-1259.
- [18] C. Schulz, J. Daniels, T. Bredow, J. Beck, *Angew. Chem.*, **2016**, 128, 1188-1192.
- [19] A. Fischer, *Dissertation*, Universität Gießen, **1996**.
- [20] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W. C. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18 (11), 3086-3094.
- [21] J. Beck, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 23-27.
- [22] J. Beck, G. Bock, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1996**, 622, 823-828.
- [23] A. Baumann, J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 2078-2082.
- [24] J. Beck, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 23-27.
- [25] F. Forge, *Dissertation*, Universität Bonn, **2018**.
- [26] J. Beck, T. Schloerb, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1997**, 124 (313), 125-305.
- [27] E. Ahmed, J. Beck, J. Daniels, T. Doert, S. J. Eck, A. Heerwig, A. Isaeva, S. Lidin, M. Ruck, W. Schnelle, A. Stankowski, *Angew. Chem.*, **2012**, 124, 8230-8233, *Int Ed.*, **2012**, 51, 8106-8109.
- [28] C. Gieseke, *Untersuchungen der Hochdruckmodifikationen polykationenführender Feststoffe am Beispiel von $Te_6(WOCl_4)_2$* , *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2010**.
- [29] S. M. Peiris, G. J. Piermarini, *Static Compression of Energetic Materials*, **2008**.
- [30] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.*, **1983**, 55, 65-108.

- [31] W. A. Basset, *High Press. Res.*, **2009**, 29, 163-186.
- [32] H. Ahsbahs, *Gebrauchsanweisung: Das Auswertprogramm DMP 1.0.4 zu Gerät SN0404009*, **2004**.
- [33] H. Ahsbahs, *Gebrauchsanweisung: Druckmessplatz nach der Rubin-Methode zu Gerät SN0404009*, **2004**.
- [34] pers. Mitteilung von H. Ott (Fa. Bruker).
- [35] pers. Mitteilung von F. Fabbiani (Universität Göttingen).
- [36] pers. Mitteilung von R. Angel (Universität Pavia).
- [37] R. Angel, J. Gonzalez-Platas, *J. Appl. Cryst.*, **2013**, 46, 252-254.
- [38] J. Beck, A. Stankowski, *Z. Naturforsch. B*, **2001**, 56, 453-457.
- [39] J. Beck, G. Bock, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1994**, 620, 1971-1975.
- [40] C. Feldmann, D. Freudenmann, *Acta Cryst.*, **2012**, 68, i68-i70.
- [41] S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 197, 397-481.
- [42] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, **2008**, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [43] J. Beck, G. Bock, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 1971-1975.
- [44] K. Ranke, *Polytellurkationenführende Festkörper und ihre Hochdruckmodifikationen*, *Bachelorarbeit*, Universität Bonn, **2018**.
- [45] T. Marschall, *Dissertation*, Universität Gießen, **1998**.
- [46] R. Wagner, *Hochdruckstrukturuntersuchungen an Tellurpolykationen führenden Kristallen*, *Bachelorarbeit*, Universität Bonn, **2018**.
- [47] D. Anvir and the Continuous Symmetry Group, *Continuous Symmetry Measure*, Program for quantitative evaluation of the degree of deviation from basic symmetries, The Hebrew University of Jerusalem, Israel, **2015**.
- [48] Kompressionsmodul, de.wikipedia.org (aufgerufen am 5.3.2019), bulk modulus, en.wikipedia.org (aufgerufen am 5.3.2019).

6. Verwendete Programme

Programm	Funktion	Programmierer/Quellen
APEX3 v2016.9-0	Datenverarbeitung und Auswertung von Röntgenbeugungsexperimenten	Bruker AXS Inc., 2016 .
Collect	Messung am Einkristalldiffraktometer	Nonius BV, Delft, 1999 .
Diamond 3.2k	Visualisierung von Einkristallstrukturen	Crystal Impact, 2014 .
DMP 1.0.4	Druckbestimmung nach Rubinfluoreszenzmethode	H. Ahsbahs, <i>Gebrauchsanweisung: Druckmessplatz nach der Rubin-Methode zu Gerät SN0404009</i> , 2004 .
Find It 1.99	Anorganische Kristallstrukturdatenbank	FIZ Karlsruhe, 2017 .
Libre Office 5.3.6.1	Textverarbeitung, Berechnung der Kompressionsmoduln	The Document Foundation, 2017 .
MS Paint	Bildbearbeitung	Microsoft, 2010 .
Platon 10	Hilfsprogramm für kristallographische Fragestellungen	A. L. Spek, <i>Acta Cryst.</i> , 2009 , D65, 148 – 155.
Saint 8.37a	Integration der Beugungsbilder	Bruker AXS Inc., 2016 .
ShelXT	Strukturlösung von Einkristalldatensätzen	G. M. Sheldrick, <i>Acta Cryst.</i> 2015 , A71, 3-8.
WinGX 2014.1	Programmoberfläche zur Verwaltung von Programmen zur Strukturanalyse	L. J. Farrugia, <i>J. Appl. Cryst.</i> , 2012 , 45, 849 – 854.

7. Anhang

Kristallographische Daten zu $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei 45,4 kbar

Summenformel	$\text{Cl}_4\text{OTe}_3\text{W}$
Formelgewicht	724,45 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge der Röntgenstrahlung	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbmm</i>
Gitterparameter	$a = 7,605(2)$ Å $b = 15,213(13)$ Å $c = 3,6792(9)$ Å
Zellvolumen	425,7(4) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte	5,652 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	24,818 mm ⁻¹
F(000)	612
Gemessener Winkelbereich in θ	2,678 bis 28,563°
limitierende Reflexindizes	$-5 \leq h \leq 10$, $-5 \leq k \leq 5$, $-4 \leq l \leq 4$
Reflexe gemessen / unabhängig	3304 / 195 [R(int) = 0,0599]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	34,9%
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / restraints / Parameter	195 / 0 / 22
Goodness-of-fit	1,180
Gütefaktoren für 152 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	R(F) = 0,0722, wR(F ²) = 0,1544
Gütefaktoren für alle Daten	R(F) = 0,1063, wR(F ²) = 0,1808
min./max. restliche Elektronendichte	2,412 / -2,736 e/Å ³

	x	y	z	U(eq)
W(1)	0	0	0	0,023(7)
Te(1)	0,2676(8)	-0,25	0,5	0,128(15)
Te(2)	0,5751(6)	-0,3400(13)	0,5	0,143(15)
O(1)	0	0	0,5	0,037(17)
Cl(1)	-0,3030(20)	0,0270(40)	0	0,044(5)
Cl(2)	-0,0570(20)	-0,1530(30)	0	0,033(4)

Tabelle 16: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter /Å² der Atome in Te₆(WOCl₄)₂ bei 45,4 kbar.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
W(1)	17(1)	20(20)	35(2)	0	0	-5(3)
Te(1)	11(3)	260(50)	115(9)	0	0	0
Te(2)	21(2)	290(50)	120(6)	0	0	6(5)

Tabelle 17: anisotrope Auslenkungsparameter /Å²•10⁻³ der Atome in Te₆(WOCl₄)₂ bei 45,4 kbar.

W(1)-O(1)	1,8396(5)
W(1)-Cl(1)	2,34(2)
W(1)-Cl(2)	2,36(5)
Te(1)-Te(2)	2,710(12)
Te(2)-Te(2)#3	2,74(4)

Tabelle 19: Bindungslängen /Å in Te₆(WOCl₄)₂ bei 45,4 kbar.

O(1)#1-W(1)-O(1)	180,0
O(1)-W(1)-Cl(1)	90,0
O(1)-W(1)-Cl(2)	90,0
Cl(1)-W(1)-Cl(1)#2	180,0
Cl(2)-W(1)-Cl(2)#2	180,0
Cl(1)-W(1)-Cl(2)	89,4(16)
Cl(1)#2-W(1)-Cl(2)	90,6(16)
Te(2)#3-Te(1)-Te(2)	60,7(7)
Te(1)-Te(2)-Te(2)#3	59,7(4)
W(1)#4-O(1)-W(1)	180,0

Tabelle 18: ausgewählte Winkel /° in Te₆(WOCl₄)₂ bei 45,4 kbar.

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 x,y,z-1 #2 -x,-y,-z #3 x,-y-1/2,-z+1 #4 x,y,z+1

Kristallographische Daten einer Strukturlösung zu $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ in der vermuteten, aber noch nicht vorliegenden Hochdruckmodifikation bei 40,2 kbar

Summenformel	$\text{Cl}_4\text{OTe}_4\text{V}$
Formelgewicht	719,14 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge der Röntgenstrahlung	0,71073 Å
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4/m$
Gitterparameter	$a = 7,957(4)$ Å $b = 7,957(4)$ Å $c = 3,554(2)$ Å
Zellvolumen	225,0(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	1
berechnete Dichte	5,308 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	14,927 mm ⁻¹
F(000)	307
Gemessener Winkelbereich in θ	2,560 bis 26,270°
limitierende Reflexindizes	$-8 \leq h \leq 9$, $-5 \leq k \leq 5$, $-4 \leq l \leq 4$
Reflexe gemessen / unabhängig	956 / 134 [R(int) = 0,0882]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	48,4%
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / restraints / Parameter	134 / 0 / 14
Goodness-of-fit	1,141
Gütefaktoren für 86 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	R(F) = 0,0686, wR(F ²) = 0,1524
Gütefaktoren für alle Daten	R(F) = 0,1286, wR(F ²) = 0,1996
min./max. restliche Elektronendichte	1,537 / -1,574 e/Å ³

	x	y	z	U(eq)
V(1)	0,5	0,5	0	0,024(4)
Te(1)	0,9197(4)	0,2259(4)	0,5	0,037(2)
Cl(1)	0,5644(14)	0,2113(15)	0	0,019(2)
O(1)	0,5	0,5	0,5	0,031(17)

Tabelle 20: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter /Å² der Atome in Te₈(VOCl₄)₂ bei 40,2 kbar.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
V(1)	10(5)	10(5)	53(11)	0	0	0
Te(1)	13(3)	12(3)	87(3)	0	0	3(2)
O(1)	20(20)	20(20)	50(40)	0	0	0

Tabelle 21: anisotrope Auslenkungsparameter /Å²•10⁻³ der Atome in Te₈(VOCl₄)₂ bei 40,2 kbar.

Cl(1)-V(1)	2,353(12)
V(1)-O(1)	1,7769(11)
Te(1)-Te(1)#1	2,697(5)

Tabelle 22: Bindungslängen /Å in Te₈(VOCl₄)₂ bei 40,2 kbar. Symmetriebedingt existieren keine weiteren unterschiedlichen Bindungslängen, alle Bindungen zwischen genannten Atomsorten sind gleich lang.

Te(1)#1-Te(1)-Te(1)#2	90,0
O(1)#3-V(1)-O(1)	180,0
V(1)#7-O(1)-V(1)	180,0
O(1)-V(1)-Cl(1)	90,0
Cl(1)#4-V(1)-Cl(1)	90,0
Cl(1)#6-V(1)-Cl(1)	180,0

Tabelle 23: ausgewählte Winkel /° in Te₈(VOCl₄)₂ bei 40,2 kbar.

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 y+1,-x+1,-z+1 #2 -y+1,x-1,z #3 x,y,z-1
 #4 y,-x+1,-z #5 -y+1,x,z #6 -x+1,-y+1,-z
 #7 x,y,z+1

Kristallographische Daten zu $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 49 kbar

Summenformel	$\text{Cl}_5\text{OTe}_7\text{W}$
Formelgewicht	1270,30 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge der Röntgenstrahlung	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Bmab</i>
Gitterparameter	$a = 24,668(8)$ Å $b = 15,392(11)$ Å $c = 7,4475(16)$ Å
Zellvolumen	2828(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	8
berechnete Dichte	5,968 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	23,239 mm ⁻¹
F(000)	4248
Gemessener Winkelbereich in θ	3,149 bis 29,046°
limitierende Reflexindizes	$-0 \leq h \leq 30$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 10$
Reflexe gemessen / unabhängig	7738 / 917 [R(int) = 0,0987]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	44,8%
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / restraints / Parameter	833 / 0 / 69
Goodness-of-fit	1,075
Gütefaktoren für 476 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	R(F) = 0,0570, wR(F ²) = 0,0805
Gütefaktoren für alle Daten	R(F) = 0,1588, wR(F ²) = 0,1135
min./max. restliche Elektronendichte	3,303 / -2,691 e/Å ³

	x	y	z	U(eq)
W	0,2520(2)	0,5009(5)	0,2162(2)	0,013(1)
Te(1)	0	0,2334(3)	-0,0517(3)	0,017(1)
Te(2)	0,0689(1)	0,3800(2)	-0,0717(2)	0,018(1)
Te(3)	0,0932(1)	0,1208(2)	0,0547(2)	0,022(1)
Te(4)	0,1481(1)	0,2707(2)	0,0637(2)	0,028(1)
O	0,2405(10)	0,5	0,5	0,022(6)
Cl(1)	0,1595(3)	0,4696(7)	0,2069(7)	0,016(3)
Cl(2)	0,2645(3)	0,3525(7)	0,2602(9)	0,022(4)
Cl(3)	0	0,4753(10)	0,2723(11)	0,028(5)

Tabelle 24: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter /Å² der Atome in Te₇(WOCl₄)Cl bei 49 kbar.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
W	17(2)	12(4)	11(2)	-3(3)	-1(2)	2(1)
Te(1)	21(2)	13(5)	16(1)	1(1)	0	0
Te(2)	25(2)	9(4)	21(1)	0(1)	0(1)	-4(1)
Te(3)	28(2)	21(4)	18(1)	-1(1)	-4(1)	7(1)
Te(4)	23(2)	28(4)	32(1)	13(1)	5(1)	6(1)
Cl(1)	18(5)	11(13)	21(3)	2(4)	-2(2)	0(3)
Cl(2)	31(6)	3(15)	31(3)	2(4)	3(3)	-2(3)
Cl(3)	28(9)	40(20)	19(4)	10(6)	0	0

Tabelle 25: anisotrope Auslenkungsparameter /Å²•10⁻³ der Atome in Te₇(WOCl₄)Cl bei 49 kbar.

W-W#1	0,513(3)
W-O#1	1,621(3)
W-O	2,133(4)
W-Cl(2)#1	2,299(14)
W-Cl(1)#1	2,304(8)
W-Cl(2)	2,329(14)
W-Cl(1)	2,333(8)
Te(1)-Te(2)	2,829(4)
Te(1)-Te(3)	2,986(3)
Te(2)-Te(4)	2,767(3)
Te(2)-Te(3)#4	2,846(2)
Te(3)-Te(4)	2,676(4)
Te(2)-Te(3)#5	4,7035(10)

Tabelle 27: ausgewählte Atomabstände /Å in $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 49 kbar.

O#1-W-O	178,7(5)
W#2-O-W	165,7(15)
O-W-Cl(1)	84,2(7)
O-W-Cl(2)	82,6(3)
O-W-Cl(1)#1	83,2(7)
O-W-Cl(2)#1	84,7(3)
Cl(2)#1-W-Cl(1)#1	87,5(4)
Cl(2)#1-W-Cl(2)	167,29(10)
Cl(1)#1-W-Cl(2)	91,8(4)
Cl(1)#1-W-Cl(1)	167,31(9)
Cl(2)-W-Cl(1)	86,1(4)
Te(2)-Te(1)-Te(2)#3	73,87(15)
Te(2)-Te(1)-Te(3)	90,83(8)
Te(2)#3-Te(1)-Te(3)	159,98(13)
Te(3)-Te(1)-Te(3)#3	100,66(15)
Te(4)-Te(2)-Te(1)	85,41(12)
Te(4)-Te(2)-Te(3)#4	101,85(9)
Te(1)-Te(2)-Te(3)#4	100,06(10)
Te(4)-Te(3)-Te(2)#5	94,89(9)
Te(4)-Te(3)-Te(1)	83,99(12)
Te(2)#5-Te(3)-Te(1)	95,73(8)
Te(3)-Te(4)-Te(2)	99,10(10)

Tabelle 26: ausgewählte Winkel /° in $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei 49 kbar.

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 $-x+1/2, -y+1, -z+1/2$ #2 $-x+1/2, y, z+1/2$
#3 $-x, y, z$ #4 $x, -y+1/2, z-1/2$ #5 $x, -y+1/2, z+1/2$

Kristallographische Daten zu $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei etwa 63 kbar

Summenformel	$\text{Cl}_5\text{OTe}_7\text{W}$
Formelgewicht	1270,30 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge der Röntgenstrahlung	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1am$
Gitterparameter	$a = 25,584(6)$ Å $b = 7,559(6)$ Å $c = 3,4215(8)$ Å
Zellvolumen	661,7(5) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte	6,376 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	24,829 mm ⁻¹
F(000)	1062
Gemessener Winkelbereich in θ	3,185 bis 26,433°
limitierende Reflexindizes	$-30 \leq h \leq 0, 4 \leq k \leq -2, -4 \leq l \leq 4$
Reflexe gemessen / unabhängig	2898 / 377 [R(int) = 0,0538]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	40,8%
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / restraints / Parameter	333 / 1 / 67
Goodness-of-fit	1,175
Gütefaktoren für 192 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	R(F) = 0,0769, wR(F ²) = 0,1396
Gütefaktoren für alle Daten	R(F) = 0,1490, wR(F ²) = 0,1725
min./max. restliche Elektronendichte	2,083 / -2,749 e/Å ³
Flack x nach klassischem Fit	-0,018(288)

	x	y	z	U(eq)
W	0,6941(8)	-0,0020(60)	0,5	0,117(7)
Te(1)	0,4445(8)	0,5333(19)	0	0,042(6)
Te(2)	0,5074(5)	0,2270(50)	0	0,068(15)
Te(3)	0,5415(7)	0,7490(50)	0	0,049(13)
Te(4)	0,5956(5)	0,4420(40)	0	0,041(12)
Te(5)	0,3802(5)	0,2170(50)	0	0,066(14)
Te(6)	0,3437(7)	0,7410(60)	0	0,097(17)
Te(7)	0,2940(6)	0,4390(50)	0	0,085(19)
O	0,6930(100)	0,1600(600)	0	0,280(150)
Cl(1)	0,4470(20)	0,9160(70)	0,5	0,039(8)
Cl(2)	0,6055(12)	0,0700(110)	0,5	0,027(11)
Cl(3)	0,6740(20)	-0,2760(150)	0,5	0,050(13)
Cl(4)	0,7170(20)	0,3470(160)	0,5	0,069(17)
Cl(5)	0,7890(30)	-0,0300(300)	0,5	0,140(30)

Tabelle 28: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter /Å² der Atome in Te₇(WOCl₄)Cl bei etwa 63 kbar.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
W	79(5)	60(20)	210(11)	0	0	-2(6)
Te(1)	43(4)	10(20)	73(6)	0	0	1(14)
Te(2)	23(9)	90(50)	95(9)	0	0	5(10)
Te(3)	62(12)	-110(40)	189(18)	0	0	-7(10)
Te(4)	10(5)	50(40)	65(7)	0	0	-12(8)
Te(5)	26(9)	20(50)	150(14)	0	0	9(10)
Te(6)	34(11)	110(60)	149(17)	0	0	-4(11)
Te(7)	38(9)	70(60)	144(15)	0	0	-7(12)

Tabelle 29: anisotrope Auslenkungsparameter /Å²•10⁻³ der Atome in Te₇(WOCl₄)Cl bei etwa 63 kbar.

W-O	2,1(3)
W-Cl(2)	2,33(4)
W-Cl(3)	2,13(12)
W-Cl(4)	2,65(13)
W-Cl(5)	2,45(9)
Te(1)-Te(2)	2,82(4)
Te(1)-Te(3)	2,97(3)
Te(1)-Te(5)	2,90(4)
Te(1)-Te(6)	3,02(4)
Te(2)-Te(4)	2,78(3)
Te(3)-Te(4)	2,70(5)
Te(5)-Te(7)	2,77(3)
Te(6)-Te(7)	2,61(6)

Tabelle 30: ausgewählte Atomabstände /Å in $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei etwa 63 kbar.

O#1-W-O	110(10)
W#2-O-W	110(10)
O-W-Cl(2)	81(7)
O-W-Cl(3)	124(10)
O-W-Cl(4)	55(10)
O-W-Cl(5)	94(8)
Cl(2)-W-Cl(3)	90(3)
Cl(2)-W-Cl(4)	84(3)
Cl(2)-W-Cl(5)	172(7)
Cl(3)-W-Cl(4)	173(3)
Cl(3)-W-Cl(5)	98(5)
Cl(4)-W-Cl(5)	88(5)
Te(2)-Te(1)-Te(5)	69,3(5)
Te(2)-Te(1)-Te(3)	88,5(10)
Te(5)-Te(1)-Te(3)	157,8(10)
Te(2)-Te(1)-Te(6)	156,1(11)
Te(5)-Te(1)-Te(6)	86,8(10)
Te(3)-Te(1)-Te(6)	115,4(7)
Te(4)-Te(2)-Te(1)	89,0(12)
Te(4)-Te(3)-Te(1)	87,6(12)
Te(3)-Te(4)-Te(2)	94,9(10)
Te(7)-Te(5)-Te(1)	87,3(11)
Te(7)-Te(6)-Te(1)	87,8(16)
Te(6)-Te(7)-Te(5)	98,2(12)

Tabelle 31: ausgewählte Winkel /° in $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei etwa 63 kbar.

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 $x, y, z+1$ #2 $x, y, z-1$

Kristallographische Daten zu $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei 31 kbar

Summenformel	$\text{Br}_5\text{OTe}_7\text{W}$
Formelgewicht	1492,60 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge der Röntgenstrahlung	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Bmab</i>
Gitterparameter	$a = 25,784(2)$ Å $b = 16,1977(6)$ Å $c = 7,5730(2)$ Å
Zellvolumen	3162,8(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	8
berechnete Dichte	6,269 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	32,567 mm ⁻¹
F(000)	4968
Gemessener Winkelbereich in θ	2,515 bis 25,886°
limitierende Reflexindizes	$-10 \leq h \leq 11$, $-16 \leq k \leq 22$, $-5 \leq l \leq 5$
Reflexe gemessen / unabhängig	24142 / 603 [R(int) = 0,0743]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	35,9%
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / restraints / Parameter	540 / 0 / 64
Goodness-of-fit	1,236
Gütefaktoren für 465 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	R(F) = 0,0515, wR(F ²) = 0,1024
Gütefaktoren für alle Daten	R(F) = 0,0736, wR(F ²) = 0,1126
min./max. restliche Elektronendichte	1,508 / -1,378 e/Å ³

	x	y	z	U(eq)
W	0,2507(3)	0,5010(1)	0,2143(2)	0,007(1)
Te(1)	0	0,2409(2)	-0,0236(3)	0,017(4)
Te(2)	0,0687(2)	0,3793(1)	-0,0617(2)	0,017(2)
Te(3)	0,0880(2)	0,1306(1)	0,0673(2)	0,026(3)
Te(4)	0,1432(3)	0,2730(2)	0,0741(3)	0,036(4)
O	0,2460(30)	0,5	0,5	0,018(7)
Br(1)	0,1562(4)	0,4710(2)	0,2343(4)	0,030(4)
Br(2)	0,2669(3)	0,3494(2)	0,2532(4)	0,014(4)
Br(3)	0	0,4745(3)	0,2682(5)	0,037(7)

Tabelle 32: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter /Å² der Atome in Te₇(WOBr₄)Br bei 31 kbar.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Te(1)	28(12)	14(2)	10(1)	0(1)	0	0
Te(2)	21(8)	15(1)	16(1)	0(1)	0(2)	-4(2)
Te(3)	47(10)	17(1)	14(1)	-2(1)	-2(2)	11(2)
Te(4)	31(12)	38(2)	37(1)	25(1)	-11(2)	-8(2)
Br(1)	60(13)	15(2)	16(1)	-1(1)	-2(3)	3(3)
Br(2)	7(13)	11(2)	22(1)	-1(1)	-3(3)	3(2)
Br(3)	80(20)	16(3)	16(2)	3(2)	0	0

Tabelle 33: anisotrope Auslenkungsparameter /Å²•10⁻³ der Atome in Te₇(WOBr₄)Br bei 31 kbar.

W-W#1	0,542(3)
W-O#1	1,626(5)
W-O	2,167(5)
W-Br(1)#1	2,474(11)
W-Br(2)#1	2,477(4)
W-Br(1)	2,488(11)
W-Br(2)	2,509(4)
Te(1)-Te(2)	2,871(4)
Te(1)-Te(3)	2,969(5)
Te(2)-Te(4)	2,776(7)
Te(2)-Te(3)#3	2,858(3)
Te(3)-Te(4)	2,712(5)
Te(2)-Te(3)#4	4,7914(1)

Tabelle 35: ausgewählte Atomabstände /Å in $\text{Te}_7(\text{WBr}_4)\text{Br}$ bei 31 kbar.

O#1-W-O	179,0(2)
W#5-O-W	173(4)
O-W-Br(1)	83(2)
O-W-Br(2)	83,4(4)
O-W-Br(1)#1	84(2)
O-W-Br(2)#1	84,1(4)
Br(2)#1-W-Br(1)	90,4(3)
Br(1)#1-W-Br(1)	167,45(9)
Br(1)#1-W-Br(2)	90,0(3)
Br(2)#1-W-Br(2)	167,53(8)
Br(1)-W-Br(2)	88,0(2)
Te(2)-Te(1)-Te(2)#2	76,2(2)
Te(2)-Te(1)-Te(3)	91,24(12)
Te(2)#2-Te(1)-Te(3)	164,70(13)
Te(3)#2-Te(1)-Te(3)	99,67(17)
Te(4)-Te(2)-Te(1)	84,59(11)
Te(4)-Te(2)-Te(3)#3	102,07(18)
Te(3)#3-Te(2)-Te(1)	99,36(12)
Te(4)-Te(3)-Te(2)#4	96,90(11)
Te(4)-Te(3)-Te(1)	83,88(14)
Te(2)#4-Te(3)-Te(1)	97,38(17)
Te(3)-Te(4)-Te(2)	99,0(2)

Tabelle 34: ausgewählte Winkel /° in $\text{Te}_7(\text{WBr}_4)\text{Br}$ bei 31 kbar.

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 $-x+1/2, -y+1, -z+1/2$ #2 $-x, y, z$ #3 $x, -y+1/2, z-1/2$ #4 $x, -y+1/2, z+1/2$
#5 $x, -y+1, -z+1$

Kristallographische Daten zu $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ bei 8,4 kbar

Summenformel	$\text{Cl}_{12}\text{I}_2\text{Te}_6\text{W}_2$
Formelgewicht	1812,50 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge der Röntgenstrahlung	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$A2/m$
Gitterparameter	$a = 11,262(3)$ Å $b = 10,517(8)$ Å $\beta = 114,08(3)^\circ$ $c = 11,606(8)$ Å
Zellvolumen	1255,1(13) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte	4,796 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	19,721 mm ⁻¹
F(000)	1540
Gemessener Winkelbereich in θ	2,875 bis 23,215°
limitierende Reflexindizes	$-12 \leq h \leq 12, -9 \leq k \leq 7, -10 \leq l \leq 7$
Reflexe gemessen / unabhängig	1742 / 369 [R(int) = 0,0797]
Vollständigkeit bis $\theta = 23,215^\circ$	37,3%
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / restraints / Parameter	360 / 0 / 42
Goodness-of-fit	1,118
Gütefaktoren für 293 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	R(F) = 0,0846, wR(F ²) = 0,2163
Gütefaktoren für alle Daten	R(F) = 0,0965, wR(F ²) = 0,2288
min./max. restliche Elektronendichte	3,281 / -2,058 e/Å ³

	x	y	z	U(eq)
W	0,6296(2)	0	0,2808(3)	0,020(1)
Te(1)	-0,0151(4)	0	0,2165(5)	0,026(2)
Te(2)	-0,0946(3)	0,2018(4)	0,0408(4)	0,031(1)
I	0,2393(4)	0	0,2748(5)	0,036(2)
Cl(1)	0,4368(16)	0	0,1155(18)	0,036(4)
Cl(2)	0,7055(11)	-0,1540(13)	0,1815(13)	0,035(3)
Cl(3)	0,5745(11)	-0,1520(15)	0,3882(14)	0,038(3)
Cl(4)	0,8458(14)	0	0,4449(16)	0,023(4)

Tabelle 36: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter /Å² der Atome in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 8,4 kbar.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
W	13(2)	26(4)	20(4)	0	6(2)	0
Te(1)	24(2)	36(8)	21(8)	0	11(3)	0
Te(2)	35(2)	26(6)	30(6)	4(1)	12(3)	8(2)
I	22(2)	51(8)	33(7)	0	9(3)	0

Tabelle 37: anisotrope Auslenkungsparameter /Å²•10⁻³ der Atome in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 8,4 kbar.

W-Cl(1)	2,236(19)
W-Cl(2)	2,343(13)
W-Cl(3)	2,263(15)
W-Cl(4)	2,402(17)
Te(1)-I	2,662(5)
Te(1)-Te(2)	2,824(5)
Te(2)-Te(2)#2	2,662(6)

Tabelle 38: Bindungslängen /Å in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 8,4 kbar.

Cl(1)-W-Cl(2)	90,0(5)
Cl(1)-W-Cl(3)	94,8(5)
Cl(1)-W-Cl(4)	174,8(6)
Cl(2)-W-Cl(3)	91,1(5)
Cl(2)-W-Cl(4)	86,3(4)
Cl(3)-W-Cl(4)	88,9(4)
Cl(3)#1-W-Cl(3)	89,9(7)
Cl(3)#1-W-Cl(2)	175,0(4)
I-Te(1)-Te(2)	100,07(14)
Te(2)-Te(1)-Te(2)#1	97,4(3)
Te(2)#2-Te(2)-Te(1)	101,13(14)

Tabelle 39: ausgewählte Winkel /° in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 8,4 kbar.

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 x,-y,z #2 -x,y,-z

Kristallographische Daten zu $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ bei 44,5 kbar

Summenformel	$\text{Cl}_{12}\text{I}_2\text{Te}_6\text{W}_2$
Formelgewicht	1812,50 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge der Röntgenstrahlung	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$A2/m$
Gitterparameter	$a = 10,8357(18)$ Å $b = 10,189(4)$ Å $\beta = 115,992(15)^\circ$ $c = 11,166(4)$ Å
Zellvolumen	1108,0(6) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte	5,433 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	22,338 mm ⁻¹
F(000)	1540
Gemessener Winkelbereich in θ	2,091 bis 25,123°
limitierende Reflexindizes	$-12 \leq h \leq 12, -8 \leq k \leq 9, -11 \leq l \leq 7$
Reflexe gemessen / unabhängig	1577 / 380 [R(int) = 0,0498]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,123^\circ$	36,4%
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / restraints / Parameter	380 / 0 / 42
Goodness-of-fit	1,194
Gütefaktoren für 293 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	R(F) = 0,0530, wR(F ²) = 0,1306
Gütefaktoren für alle Daten	R(F) = 0,0680, wR(F ²) = 0,1408
min./max. restliche Elektronendichte	1,690 / -1,435 e/Å ³

	x	y	z	U(eq)
W	0,6216(2)	0	0,2769(2)	0,018(1)
Te(1)	-0,0170(3)	0	0,2219(4)	0,021(1)
Te(2)	-0,1004(2)	0,2075(3)	0,0381(3)	0,023(1)
I	0,2472(3)	0	0,2835(4)	0,025(1)
Cl(1)	0,4176(12)	0	0,0990(14)	0,022(3)
Cl(2)	0,7060(9)	-0,1612(11)	0,1822(10)	0,025(2)
Cl(3)	0,5675(9)	-0,1572(11)	0,3914(10)	0,024(2)
Cl(4)	0,8492(13)	0	0,4474(14)	0,024(3)

Tabelle 40: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter /Å² der Atome in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 44,5 kbar.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
W	14(1)	21(3)	16(2)	0	5(1)	0
Te(1)	16(2)	31(6)	14(4)	0	6(2)	0
Te(2)	22(1)	27(4)	19(3)	2(1)	8(2)	4(1)
I	18(2)	27(5)	28(4)	0	7(2)	0

Tabelle 41: anisotrope Auslenkungsparameter /Å²•10⁻³ der Atome in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 44,5 kbar.

W-Cl(1)	2,232(13)
W-Cl(2)	2,345(10)
W-Cl(3)	2,281(11)
W-Cl(4)	2,365(13)
Te(1)-I	2,635(4)
Te(1)-Te(2)	2,805(4)
Te(2)-Te(2)#2	2,661(4)

Tabelle 42: Bindungslängen /Å in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 44,5 kbar.

Cl(1)-W-Cl(2)	91,6(3)
Cl(1)-W-Cl(3)	95,8(3)
Cl(1)-W-Cl(4)	173,3(5)
Cl(2)-W-Cl(3)	90,5(4)
Cl(2)-W-Cl(4)	83,6(3)
Cl(3)-W-Cl(4)	89,0(3)
Cl(3)#1-W-Cl(3)	89,2(5)
Cl(3)#1-W-Cl(2)	172,5(3)
I-Te(1)-Te(2)	98,95(11)
Te(2)-Te(1)-Te(2)#1	97,78(19)
Te(2)#2-Te(2)-Te(1)	100,82(10)

Tabelle 43: ausgewählte Winkel /° in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 44,5 kbar.

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 x,-y,z #2 -x,y,-z

Kristallographische Daten zu $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ bei 68 kbar

Summenformel	$\text{Cl}_{12}\text{I}_2\text{Te}_6\text{W}_2$
Formelgewicht	1812,50 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge der Röntgenstrahlung	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$A2/m$
Gitterparameter	$a = 10,645(7)$ Å $b = 9,962(8)$ Å $\beta = 116,60(3)^\circ$ $c = 10,975(3)$ Å
Zellvolumen	1040,7(11) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte	5,784 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	23,784 mm ⁻¹
F(000)	1540
Gemessener Winkelbereich in θ	3,015 bis 25,490°
limitierende Reflexindizes	$-10 \leq h \leq 9$, $-7 \leq k \leq 9$, $-13 \leq l \leq 13$
Reflexe gemessen / unabhängig	1294 / 344 [R(int) = 0,1183]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	33,9%
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / restraints / Parameter	344 / 0 / 42
Goodness-of-fit	1,069
Gütefaktoren für 234 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	R(F) = 0,1033, wR(F ²) = 0,2264
Gütefaktoren für alle Daten	R(F) = 0,1607, wR(F ²) = 0,2574
min./max. restliche Elektronendichte	2,421 / -2,321 e/Å ³

	x	y	z	U(eq)
W	0,6192(7)	0	0,2757(5)	0,020(2)
Te(1)	-0,0173(11)	0	0,2253(8)	0,015(2)
Te(2)	-0,1023(8)	0,2079(8)	0,0374(5)	0,022(2)
I	0,2515(11)	0	0,2858(8)	0,019(2)
Cl(1)	0,4100(40)	0	0,0970(30)	0,022(8)
Cl(2)	0,7120(40)	-0,1740(40)	0,1820(20)	0,033(7)
Cl(3)	0,5670(30)	-0,1600(30)	0,3910(20)	0,021(6)
Cl(4)	0,8450(40)	0	0,4460(30)	0,018(8)

Tabelle 44: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter /Å² der Atome in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 68 kbar.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
W	14(8)	32(9)	11(2)	0	3(3)	0
Te(1)	16(11)	8(13)	19(4)	0	5(4)	0
Te(2)	5(8)	45(11)	17(3)	5(3)	5(3)	2(3)
I	27(12)	5(14)	24(4)	0	12(5)	0

Tabelle 45: anisotrope Auslenkungsparameter /Å²•10⁻³ der Atome in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 68 kbar.

W-Cl(1)	2,21(4)
W-Cl(2)	2,44(3)
W-Cl(3)	2,25(3)
W-Cl(4)	2,29(3)
Te(1)-I	2,632(15)
Te(1)-Te(2)	2,773(9)
Te(2)-Te(2)#2	2,649(16)

Tabelle 46: Bindungslängen /Å in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 68 kbar.

Cl(1)-W-Cl(2)	93,6(9)
Cl(1)-W-Cl(3)	95,6(9)
Cl(1)-W-Cl(4)	174,3(13)
Cl(2)-W-Cl(3)	88,8(10)
Cl(2)-W-Cl(4)	82,4(9)
Cl(3)-W-Cl(4)	88,5(9)
Cl(3)#1-W-Cl(3)	90,4(14)
Cl(3)#1-W-Cl(2)	170,8(10)
I-Te(1)-Te(2)	98,2(3)
Te(2)-Te(1)-Te(2)#1	96,7(4)
Te(2)#2-Te(2)-Te(1)	101,0(3)

Tabelle 47: ausgewählte Winkel /° in Te₆I₂(WCl₆)₂ bei 68 kbar.

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 x,-y,z #2 -x,y,-z

Kristallographische Daten zu $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei 42,5 kbar

Summenformel	$\text{Cl}_8\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Se}_9$
Formelgewicht	1218,12 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge der Röntgenstrahlung	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Aem</i> 2
Gitterparameter	$a = 15,439(10)$ Å $b = 30,849(7)$ Å $c = 7,6396(16)$ Å
Zellvolumen	3639(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	8
berechnete Dichte	4,447 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	20,552 mm ⁻¹
F(000)	4336
Gemessener Winkelbereich in θ	1,320 bis 27,630°
limitierende Reflexindizes	$-10 \leq h \leq 11$, $-39 \leq k \leq 0$, $0 \leq l \leq 9$
Reflexe gemessen / unabhängig	1445 / 875 [R(int) = 0,0746]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	39,2%
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / restraints / Parameter	875 / 1 / 93
Goodness-of-fit	1,719
Gütefaktoren für 502 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	R(F) = 0,1841, wR(F ²) = 0,4216
Gütefaktoren für alle Daten	R(F) = 0,2614, wR(F ²) = 0,4725
min./max. restliche Elektronendichte	7,276 / -4,240 e/Å ³
Flack x nach klassischem Fit	0,11(14)

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	0	0	0,4470(30)	0,058(7)
Mo(2)	0,5	0	0,1123(16)	-0,001(2)
Mo(3)	0,0055(16)	0,25	0,3780(17)	0,009(3)
Mo(4)	0,4959(19)	0,25	0,1703(19)	0,026(5)
Se(1)	0,1620(16)	0,1557(3)	0,1176(16)	0,022(3)
Se(2)	0,1784(18)	0,0884(5)	0,2140(20)	0,050(5)
Se(3)	0,3127(13)	0,0870(3)	0,3662(14)	0,014(3)
Se(4)	0,3280(20)	0,1575(4)	0,4565(17)	0,042(5)
Se(5)	0,2121(14)	0,1762(3)	0,6107(15)	0,025(3)
Se(6)	0,1394(18)	0,1131(3)	0,6939(17)	0,033(4)
Se(7)	0,2500(20)	0,0696(3)	0,8040(18)	0,031(3)
Se(8)	0,3610(20)	0,1141(4)	0,8910(20)	0,057(6)
Se(9)	0,2970(20)	0,1734(5)	0,9740(20)	0,051(5)
Cl(1)	-0,0130(40)	0,0772(7)	0,4750(40)	0,022(7)
Cl(2)	0,1490(30)	0,0106(7)	0,4880(30)	0,018(7)
Cl(3)	0,5170(30)	0,0743(5)	0,0970(30)	-0,001(5)
Cl(4)	0,6560(40)	-0,0078(9)	0,0860(40)	0,038(10)
Cl(5)	0,0050(40)	0,3287(7)	0,3700(50)	0,033(8)
Cl(6)	0,1420(50)	0,25	0,3430(50)	0,023(10)
Cl(7)	-0,1540(60)	0,25	0,3950(60)	0,034(13)
Cl(8)	0,4940(30)	0,3242(6)	0,2270(30)	0,003(5)
Cl(9)	0,6530(50)	0,25	0,1840(40)	0,017(10)
Cl(10)	0,3370(50)	0,25	0,2620(40)	0,016(10)
O(1)	0	0	0,1960(100)	0,000(20)
O(2)	0,5	0	0,3320(120)	0,010(20)
O(3)	0,0580(120)	0,25	0,6440(130)	0,020(30)
O(4)	0,5060(110)	0,25	-0,0590(100)	0,000(20)

Tabelle 48: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter /Å² der Atome in Se₉(MoOCl₄)₂ bei 42,5 kbar.

Die Verfeinerung der anisotropen Auslenkungsparameter war bei diesem Datensatz nicht möglich.

Mo(1)-O(1)	1,92(9)
Mo(2)-O(2)	1,68(9)
Mo(3)-O(3)	2,18(12)
Mo(4)-O(4)	1,76(8)
Mo(1)-Cl(1)	2,40(2)
Mo(1)-Cl(2)	2,34(5)
Mo(2)-Cl(3)	2,310(17)
Mo(2)-Cl(4)	2,43(6)
Mo(3)-Cl(5)	2,43(2)
Mo(3)-Cl(6)	2,12(8)
Mo(3)-Cl(7)	2,46(10)
Mo(4)-Cl(8)	2,329(17)
Mo(4)-Cl(9)	2,43(8)
Mo(4)-Cl(10)	2,55(8)
Se(1)-Se(2)	2,220(18)
Se(2)-Se(3)	2,38(3)
Se(3)-Se(4)	2,296(16)
Se(4)-Se(5)	2,22(3)
Se(5)-Se(6)	2,34(2)
Se(6)-Se(7)	2,32(3)
Se(7)-Se(8)	2,30(4)
Se(8)-Se(9)	2,17(3)
Se(9)-Se(1)#5	2,42(4)
Se(5)-Se(9)	3,07(2)
Se(2)-Se(7)	3,37(2)
Se(1)-Se(6)	3,512(18)
Se(3)-Se(7)	3,53(2)

Tabelle 49: ausgewählte Atomabstände /Å in $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei 42,5 kbar.

O(1)-Mo(1)-O(1)#2	180,000(13)
Mo(1)-O(1)-Mo(1)#4	180,0
O(1)-Mo(1)-Cl(1)	95,1(10)
O(1)-Mo(1)-Cl(2)	97,7(9)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(2)	86,1(15)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(2)#1	92,6(15)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(1)#1	169,8(19)
Cl(2)-Mo(1)-Cl(2)#1	164,6(17)
O(2)-Mo(2)-O(2)#4	180,0
Mo(2)-O(2)-Mo(2)#2	180,0
O(2)-Mo(2)-Cl(3)	93,0(6)
O(2)-Mo(2)-Cl(4)	94,7(9)
Cl(3)-Mo(2)-Cl(4)	89,0(12)
Cl(3)-Mo(2)-Cl(4)#3	90,5(12)
Cl(3)-Mo(2)-Cl(3)#3	174,0(12)
Cl(4)-Mo(2)-Cl(4)#3	170,6(17)
Se(1)-Se(2)-Se(3)	106,2(10)
Se(2)-Se(3)-Se(4)	102,8(10)
Se(3)-Se(4)-Se(5)	108,7(12)
Se(4)-Se(5)-Se(6)	108,4(7)
Se(5)-Se(6)-Se(7)	103,2(13)
Se(6)-Se(7)-Se(8)	107,9(7)
Se(7)-Se(8)-Se(9)	104,4(16)
Se(8)-Se(9)-Se(1)#5	109,5(9)

Tabelle 50: ausgewählte Winkel /° in $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei 42,5 kbar.

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 -x,-y,z #2 x,-y,z+1/2 #3 -x+1,-y,z #4 x,-y,z-1/2 #5 x,y,z+1

Übersicht der Elementarzellen bei verschiedenen Drücken

Druck	Raumgruppe	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{\AA}^3$	Z	$V/Z/\text{\AA}^3$
Normaldruck	$P2_1/c$	9,178(1)	16,332(1)	30,846(3)	117,10(1)	4116,05(75)	8	515
27,1 kbar	unklar	15,54	15,58	3,71	90	886	2	443
35,8 kbar	unklar	15,49	15,52	3,69	90	876	2	438
45,4 kbar	$Pbmm$	7,6052(22)	15,213(13)	3,6792(9)	90	425,69(40)	1	427
55,3 kbar	$Pbmm$	7,60	15,10	3,55	90	408	1	408

Tabelle 51: Übersicht über die gefundenen Elementarzellen von $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$ bei verschiedenen Drücken.

Druck	Raumgruppe	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	Z	$V/Z/\text{\AA}^3$
Normaldruck	$I4_1/a$	16,431(6)	14,671(4)	3960,8(30)	8	495,1
0,8 kbar	" $P4/m$ "	8,209(7)	3,667(3)	247,1(5)	1/2	494,2
1,7 kbar	" $P4/m$ "	8,191(3)	3,662(2)	245,7(3)	1/2	491,4
28,0 kbar	" $P4/m$ "	8,016(3)	3,579(2)	229,9(2)	1/2	459,8
40,2 kbar	" $P4/m$ "	7,957(4)	3,554(2)	225,0(3)	1/2	450

Tabelle 52: Übersicht über die gefundenen Elementarzellen von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ bei verschiedenen Drücken.

Druck	Raumgruppe	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	Z	$V/Z/\text{\AA}^3$
Normaldruck	<i>Pcca</i>	25,965(9)	8,100(3)	7,757(2)	1634,92(63)	4	408,73
6 kbar	<i>Pcca</i>	25,85	8,04	7,72	1604,48	4	401,12
36 kbar	<i>Bmcb</i>	25,03	15,42	7,51	2898,58	8	362,32
49 kbar	<i>Bmcb</i>	24,668(8)	15,392(11)	7,4475(16)	2828(2)	8	353,5
63 kbar	<i>P2₁am</i>	25,584(6)	7,559(6)	3,4215(8)	661,7(5)	2	330,85

Tabelle 53: Übersicht über die gefundenen Elementarzellen von $\text{Te}_7(\text{WOCl}_4)\text{Cl}$ bei verschiedenen Drücken.

Druck	Raumgruppe	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	$V/\text{\AA}^3$	Z	$V/Z/\text{\AA}^3$
Normaldruck	<i>Pcca</i>	26,585(7)	8,416(2)	7,793(2)	90	90	1743,60(91)	4	435,9
11,7 kbar	<i>Pcca</i>	26,15	8,32	7,69	90	90	1674	4	418,5
31,1 kbar	<i>Bmcb</i>	25,784(2)	16,1977(6)	7,5730(2)	90	90	3162,8(3)	8	395,35
44,4 kbar	unklar, monoklin <i>P</i>	12,39	16,34	7,45	96,27	90	1500	4	375
60,7 kbar*	unklar, monoklin <i>B</i>	23,16	8,45	3,68	90	96,77	715	2	357,5
60,7 kbar*	unklar, monoklin <i>B</i>	23,21	8,46	3,15	90	96,67	615	2	307,5

Tabelle 54: Übersicht über die gefundenen Elementarzellen von $\text{Te}_7(\text{WOBr}_4)\text{Br}$ bei verschiedenen Drücken. *Bei 60,7 kbar wurde eine Modulierung entsprechend eines Kompositkristalls gefunden, die aber nicht gelöst werden konnte. Angegeben sind die zwei gefundenen Elementarzellen der Subsysteme.

Druck	Raumgruppe	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{\AA}^3$	Z	$V/Z/\text{\AA}^3$
Normaldruck	$P2_1/c$	11,563(3)	10,561(2)	11,598(2)	112,33(1)	1310,1(5)	2	655,05
8,4 kbar	$A2/m$	11,262(3)	10,517(8)	11,606(8)	114,08(3)	1255,1(13)	2	627,55
44,5 kbar	$A2/m$	10,8357(18)	10,189(4)	11,166(4)	115,992(15)	1108,0(6)	2	554
68 kbar	$A2/m$	10,645(7)	9,962(8)	10,975(3)	116,60(3)	1040,7(11)	2	520,35

Tabelle 55: Übersicht über die gefundenen Elementarzellen von $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ bei verschiedenen Drücken.

Druck	Raumgruppe	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	Z	$V/Z/\text{\AA}^3$
Normaldruck	$Pcca$	16,160(8)	16,240(8)	7,980(7)	2094,26(230)	4	523,565
14,7 kbar	$Pcca$	15,94	15,95	7,81	1986	4	496,5
35,2 kbar	$Aem2$	15,56	31,13	7,70	3729	8	466,125
42,5 kbar	$Aem2$	15,439(10)	30,849(7)	7,6396(16)	3639(3)	8	454,875

Tabelle 56: Übersicht über die gefundenen Elementarzellen von $\text{Se}_9(\text{MoOCl}_4)_2$ bei verschiedenen Drücken.

Druck	Raumgruppe	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	Z	$V/Z/\text{\AA}^3$
Normaldruck	$P2_12_12_1$	8,792(2)	16,412(1)	22,683(2)	3273,03(82)	4	818,26
25 kbar	$P2_12_12_1$	8,391(2)	15,630(3)	21,714(12)	2837,8(13)	4	709,45
44 kbar	$P2_12_12_1$	8,184(16)	15,42(4)	21,37(5)	2698(5)	4	674,5
52 kbar	$P2_12_12_1$	8,085(14)	15,27(6)	21,12(13)	2608(14)	4	652

Tabelle 57: Übersicht über die gefundenen Elementarzellen von $\text{Te}_8(\text{Bi}_4\text{Cl}_{14})$ bei verschiedenen Drücken.

Druck	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	$V/\text{\AA}^3$
Normaldruck	7,8670(16)	12,049(2)	12,481(3)	80,85(3)	82,17(3)	78,84(3)	1139,11(43)
1 kbar	7,8718(41)	12,200(10)	12,643(26)	81,98(10)	81,75(11)	79,033(46)	1171,8(27)

Tabelle 58: Die gefundene Elementarzelle von $\text{Te}_8(\text{NbOCl}_4)_2$ bei etwa 1 kbar bei Raumtemperatur zum Vergleich mit der literaturbekannten Elementarzelle unter Kühlung.